

Lauri Wilenius

# Kivistandardien mikroaaltoliuotus sekä ristikon-taminaatioriski mikroliuotusastioiden välillä

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorialan koulutusohjelma

Opinnäytetyö

12.9.2016

Tekijä(t) Otsikko  Sivumäärä Aika	Lauri Wilenius Kivistandardien mikroaaltoliuotus sekä ristikontaminaatoriski mikroliuotusastioiden välillä 40 sivua + 13 liitettä 12.9.2016
Tutkinto	Laboratorioanalyttikko (AMK)
Koulutusohjelma	Laboratorioalan koulutusohjelma
Suuntautumisvaihtoehto	Laboratorioanalytiikka
Ohjaaja(t)	Erikoistutkija Irmeli Mänttari Erikoistutkija Yann Lahaye Yliopettaja Jukka Niiranen
<p>Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli kehittää mikroaaltoliuotusmenetelmä Geologian tutkimuskeskuksen Mineraalitekniikka ja materiaalit -tulosyksikölle. Näytteinä käytettiin Yhdysvaltain Geologian tutkimuskeskuksen kokokivinäytteitä. Kehitettävän menetelmän tavoitteena oli saada nämä kokokivijauheet mahdollisimman hyvin liuosmuotoon, jonka jälkeen ne mitattiin kaksoisfokusoivalla magneettisektori ICP-MS- laitteistolla.</p> <p>Mikroaaltoliuotusmenetelmän toimivuutta verrattiin tutkimuslaboratorion yleisesti käytössä olevaan vertailumenetelmään. Tämä menetelmä erosi kehitettävästä menetelmästä siltä osin, että näytteet liuotettiin mikroaaltouunin sijasta lämpölevyllä sekä uunissa. Mikroaaltouunimenetelmässä käytettiin kahdenlaisia astioita, jotka erosivat kooltaan toisistaan. Molemmissa astioissa huomio oli näytteiden liukenevuudessa, mutta pienissä astioissa testattiin myös ristikontaminaation mahdollisuutta. Kalibrointisuorat tehtiin ulkoisilla standardeilla vertailumenetelmällä liuotetuilla näytteillä ja sisäisenä standardina käytettiin Indiumia. Tarkasteltavia alkuaineita oli yhteensä 34.</p> <p>Tulosten perusteella ei voida yksiselitteisesti todeta mikroaaltoliuotusmenetelmän soveltuvan kyseisille kokokivijauheille. Tulokset olivat kuitenkin lupaavia ja mahdolliset lisätestaukset voisivat tuoda menetelmälle optimaaliset parametrit kokokivinäytteiden määrittämisessä.</p>	
Avainsanat	menetelmän kehitys, ICP-MS, mikroaaltouuni, kokokivinäyte

Author(s) Title	Lauri Wilenius Microwave Digestion of Rock Samples and Cross Contamination Test between Microwave Vessels
Number of Pages Date	40 pages + 13 appendices 12 September 2016
Degree	Bachelor of laboratory services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Specialisation option	Laboratory Analysis
Instructor(s)	Irmeli Mänttäre, Senior Researcher Yann Lahaye, Senior Researcher Jukka Niiranen, Principal Lecturer
<p>The purpose of the thesis was to develop a microwave digestion method for the Research Laboratory of Geological Survey of Finland. Samples were whole rock samples from U.S. Geological Survey. The target for the microwave digestion method was to dissolve these rock samples as well as possible into liquid form. The elemental analyses were executed using double focusing magnetic sector ICP-MS- instrument.</p> <p>The functionality of the microwave digestion method was compared to generally used reference method of the Research Laboratory. The difference between reference method and microwave method is that in the reference method the samples are dissolved on a hot plate and in an oven. In the microwave method, two kinds of vessels are used, which are different sizes. The priority in both vessels is to test solubility of the samples and in smaller vessels to test the possibility of cross contamination. The calibration curves were executed using external standards that were digested with the reference method and Indium was used as an internal standard. There were 34 elements in total to observe.</p> <p>According to the results, the microwave digestion method is not suitable for these kinds of rock samples. The results are still promising and with more testing it can be possible to get optimal parameters for the microwave digestion method of the whole rock samples.</p>	
Keywords	method development, ICP-MS, microwave, whole rock sample

# Sisällys

## Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Geologiset kiviläytteen	1
2.1	Yleistä	1
2.1.1	Mineraalit	2
2.2	Tutkittavat kiviläytteen	21
3	Mikroaaltouuni	4
3.1	Mikroaaltouuni analyttisessa kemiassa	5
4	Induktiivisesti kytketty plasma – massaspektrometri	7
4.1	Toimintaperiaate	8
4.2	Mittaushäiriöt	13
5	Geologisten näytteen liutusmenetelmät	15
5.1	Mikroaaltouunimenetelmä	15
6	Materiaalit ja menettely	19
6.1	Laitteisto ja käytetyt reagenssit	19
6.2	Menettely	21
6.2.1	Mikroaaltouunihajotus	22
6.2.2	Vertailumenetelmä	23
6.2.3	Mittaus	24
7	Tulokset	24
7.1	Laskenta	24
7.1.1	Korjauskertoimet	24
7.1.2	Kalibrointi	26
7.1.3	Tarkasteltavat parametrit	27
7.2	Mikroaaltouunihajotus isoissa astioissa	28
7.2.1	Määritys- ja toteamisraja	28

7.2.2	Toistettavuus	29
7.2.3	Tarkkuus	29
7.3	Mikroaaltouunihajotus pienissä astioissa	29
7.3.1	Määrittämis- ja toteutusraja	29
7.3.2	Toistettavuus	29
7.3.3	Tarkkuus	29
7.4	Vertailumenetelmä	30
7.4.1	Määrittämis- ja toteutusraja	30
7.4.2	Toistettavuus	30
7.4.3	Tarkkuus	30
8	Tulosten tarkastelu	30
8.1	Mikroaaltouunihajotus isoissa astioissa	31
8.2	Mikroaaltouunihajotus pienissä astioissa	32
8.3	Vertailumenetelmä	34
8.4	Hajotusmenetelmien vertailu	35
9	Johtopäätökset	38
	Lähteet	40
	Liitteet	
	Liite 1. Kalibrointiarvot	
	Liite 2. Näytetulokset	
	Liite 3. Mikroaaltouunihajotus isoissa astioissa, määrittämis- ja toteutusrajat	
	Liite 4. Mikroaaltouunihajotus isoissa astioissa, toistettavuus	
	Liite 5. Mikroaaltouunihajotus isoissa astioissa, tarkkuus	
	Liite 6. Standardnäytteiden referenssiarvot	
	Liite 7. Mikroaaltouunihajotus pienissä astioissa, määrittämis- ja toteutusrajat	
	Liite 8. Mikroaaltouunihajotus pienissä astioissa, toistettavuus	
	Liite 9. Mikroaaltouunihajotus pienissä astioissa, tarkkuus	
	Liite 10. Vertailumenetelmä, määrittämis- ja toteutusrajat	
	Liite 11. Vertailumenetelmä, toistettavuus	
	Liite 12. Vertailumenetelmä, tarkkuus	
	Liite 13. Laimennoskertoimet	

## Lyhenteet

AGV-2	Kivilajiltaan andesiittia oleva kokokivinäyte
amu	Atomimassayksikkö.
BHVO-1	Kivilajiltaan basalttia oleva kokokivinäyte
Blanknäyte	Sokeanäyte, jossa ainoastaan liuotushapot
cps	Counts per second eli määrää sekunnissa.
DTS-2b	Kivilajiltaan duniittia oleva kokokivinäyte
G-2	Kivilajiltaan graniittia oleva kokokivinäyte
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry eli induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri.
LOD	Limit Of Detection eli toteamisraja
LOQ	Limit Of Quantitation eli määritysraja
REE	Rare Earth Elements eli harvinaiset maametallit.
RP	Resolving power

## 1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö toteutettiin Geologian tutkimuskeskuksen tutkimuslaboratoriossa (nykyään Mineraalit ja Materiaalit yksikkö). Tutkimuslaboratorion päätoimintalinjat ovat isotooppigeologia ja sovellettu mineralogia, ja sen tarkoitus on tuottaa asiantuntijapalveluita pääasiassa ulkopuolisille asiakkaille. Asiakkaita ovat malminetsintäyhtiöt, kaivannais- ja jatkojalostusteollisuus, energiateollisuus, rakentaminen, konsulttiyritykset, vesihuolto, yliopistot ja muut tutkimuslaitokset sekä yksityishenkilöt. [26.]

### 1.1 Työn tavoite

Opinnäytetyön tarkoituksena oli kehittää mikroaaltouunilla tehtävä happoliuotusmenetelmä kokokivinäytteille, joiden alkuainekoostumukset analysoitiin kaksoisfokusoivalla magneettisektori ICP-MS- laitteistolla. Vaikealiukoiset kivinäytteet on aiemmin liuotettu Parrin pommeissa uunissa, joka on huomattavasti enemmän aikaa vievä menetelmä suhteessa mikroaaltouuniin. Kehitettävän menetelmän toimivuutta peilattiin tutkimuslaboratorion käytössä olevaan vertailumenetelmään. Vertailumenetelmässä näytteet liuotettiin teflonastioissa lämpölevyllä lämpötilan ollessa 130°C. Laitteen kalibrointinäytteen liuotettiin vertailumenetelmällä. Kehitettävässä menetelmässä liuotus tehtiin mikroaaltouunissa isoissa ja pienissä astioissa. Molemmissa astioissa keskityttiin näytteen liukenevuuteen, mutta pienissä astioissa tarkasteltiin myös kontaminaation mahdollisuutta. Vertailumenetelmässä ja kehitettävässä menetelmässä käytettiin typpihappoa ja fluori-vetyhappoa. Tutkimuskeskuksella opinnäytetyön ohjaajina toimivat erikoistutkijat Irmeli Mänttari ja Yann Lahaye.

## 2 Geologiset kivinäytteet

### 2.1 Yleistä

Maankuoren kahdeksan yleisintä alkuainetta ovat happi (46 m-%), pii (28 m-%), alumiini (8 m-%), rauta (5 m-%), kalsium (4 m-%), natrium (2 m-%), magnesium (2 m-%) ja kalium (2 m-%). Kaikkia muita alkuaineita maankuoressa on vajaat m-2%. Maankuori on pitkän

kehityksen tulos, joka näkyy esimerkiksi siinä, että se poikkeaa koostumukseltaan selvästi koko Planeetan koostumuksesta. Maan pääalkuaineet ovat rauta (n. 35 m-%), happi (30 m-%), pii (15 m-%), magnesium (13 m-%), nikkeli (2,5 m-%), rikki (1,9 m-%), kalsium (1,1 m-%) ja alumiini (0,5 m-%), kaikkia muita alkuaineita on yhteensä alle 1 m-%. [1, s. 31]



Kuva 1. Kiven rakenne [2.]

### 2.1.1 Mineraalit

Alkuaineet ovat harvoin sellaisenaan luonnossa, ja ne muodostavat yleensä mineraalilyhdisteitä. Mineraalit (kuva 1) ovat alkuaineista koostuvia tavallisesti kiteisessä olomuodossa olevia kemiallisia yhdisteitä. Tavallisimpia mineraaleissa esiintyviä alkuaineita ovat Si, O, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg. [1, s. 31]

Kiteen muodostuessa atomit voivat asettua toistensa suhteen vain seitsemällä eri tavalla: kuutiollinen, tetragoninen, trigoninen, heksagoninen, rombinen, monokliininen ja trikliininen. [2.]

Seuraavassa lista mineraaleista, joita tutkimuksessa käytettävät standardikivinäytteet sisältävät:

#### *Augiitti*

Augiitti on kalsium-magnesium-rautasilikaatti, joka sisältää myös usein natriumia, alumiinia ja titaania. Tämä mineraali on pyrokseeniryhmään kuuluva inosilikaatti ja sen kiteet ovat monokliinisia. [7; 21.]



### *Biotiitti*

Biotiitti on kalium-magnesium-rauta-aluminohydroksidifluorisilikaatti. Usein titaanipitoinen, mutta myös toisinaan mangaani- ja kromipitoinen. Se muodostaa seossarjan flogopiitin kanssa ja on kidejärjestelmältään monokliininen. [7; 21.]

### *Forsteriitti*

Forsteriitti on magnesiumsilikaatti, jossa raudan pitoisuus vaihtelee, ja joskus se sisältää myös nikkeliä pieninä pitoisuuksina. Mineraali on oliviiniryhmään kuuluva neosilikaatti, joka muodostaa seossarjan fayaliitin kanssa. Sen kiteet ovat rombisia. [7; 21.]

### *Kalimaasälpä*

Kalimaasälpä on kalium-aluminosilikaatti, joka voi sisältää jonkin verran mm. natriumia, bariumia ja strontiumia. Se on kidejärjestelmältään monokliininen. Kalimaasälpä on yleisnimitys mikrokliinista ja ortoklaasista, koska niiden erottaminen toisistaan ilman mikroskooppisia ja röntgengraafisia tutkimuksia on erittäin vaikeaa. [7; 21.]

### *Kromiitti*

Kromiitti on rauta-kromioksidi ja se muodostaa magnesiokromiitin ja herkyniitin kanssa seossarjat. Voi sisältää myös mm. mangaania ja sinkkiä. Se on spinelliryhmään kuuluva mineraali, jonka kidejärjestelmä on kuutiollinen. [7; 21.]

### *Kvartsi*

Kvartsi on piioksidia, jonka kidejärjestelmä on trigoninen. [21.]

### *Plagioklaasi*

Plagioklaasi on natrium-kalsium-aluminosilikaatti. Se on albiitin ja anortiitin muodostama seossarja, jonka kidejärjestelmä on trikliininen. [7; 21.]

### *Sarviväle*

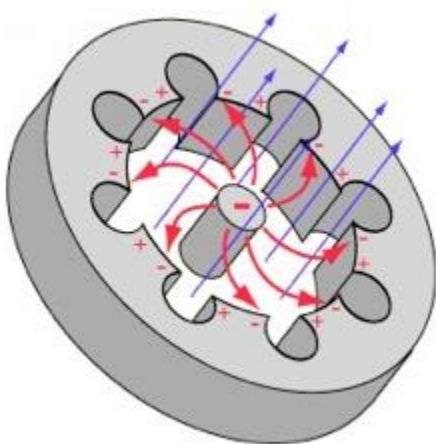
Sarvivälke on kalsium-magnesium-rauta-alumiinihydroksidifluorisilikaatti. Mineraali on amfiboliryhmään kuuluva inosilikaatti, jonka seossarja muodostuu ferrosarvivälkkeestä ja magnesiosarvivälkkeestä. Kidejärjestelmä on monokliininen. [7; 21.]

### *Serpentiini*

Serpentiini magnesium-rautahydroksidisilikaatti, joka on joukko kaoliniitti-serpentiittiryhmän mineraaleja. [7; 21.]

## **3 Mikroaaltouuni**

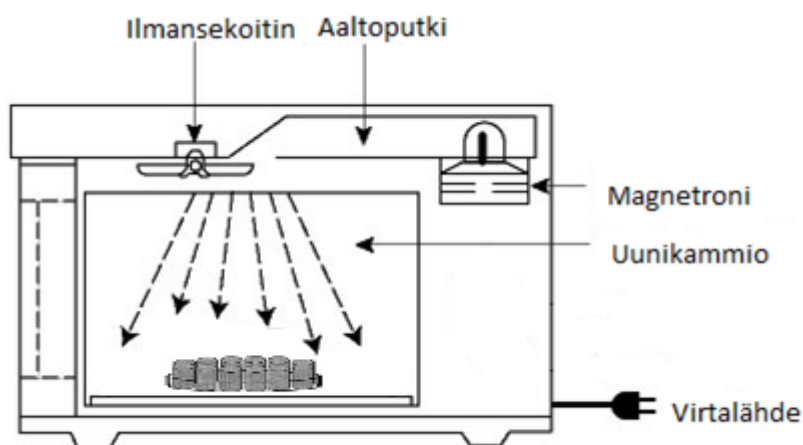
Mikroaaltouuni toimii sähkömagneettisilla aalloilla, joiden taajuus on 2,4 GHz ja noin 12,2 cm elektromagneettisessa spektrissä. Nämä aallot ovat mikroaaltoja, joiden tuottamiseen käytetään magnetronia. Magnetroni on muodoltaan ontto putki, jossa on keskellä lieriömäinen katodi ja putken ulkopuolella useita onteloita, jotka toimivat anodina. Sähkökenttä muodostuu putken tyhjään kohtaan (kuva 2), ja magneettikenttä kohtisuoraan sähkökenttään nähden ja yhdensuuntaisesti putkeen nähden.



Kuva 2. Ontelomagnetroni [9.]

Jännitteen muodostuessa katodiin elektronit emittoituvat siitä, ja kulkeutuvat sähkökentän vaikutuksesta anodille. Elektronien muuten suoraan reittiin vaikuttaa magneettikenttä, joka saa niiden liikeradan muuttumaan. Mikroaalloja syntyy, kun liikeradaltaan poikkeutetut elektronit kulkeutuvat anodin läpi, ja saavat aikaan värähtelyä sähkö- ja magneettikentässä.

Magnetronilta tulevat mikroaallot saapuvat propellin kautta metallipinnoitteiseen uunikammioon, jossa ne absorboituvat näytteessä oleviin vesimolekyyleihin. Vesimolekyylien polaarisuuden vuoksi mikroaallot saavat ne pyörimään, ja pyöriessään törmäilemään näytteessä oleviin muihin molekyyleihin. Törmäyksistä johtuen ne siirtävät osan kineettisestä energiastaan ympärillä oleviin molekyyleihin, ja liikenopeuden kasvaessa synnyttävät lämpöä. Mikroaaltouunin toimintaperiaate on havainnollistettuna kuvassa 3. [9.]

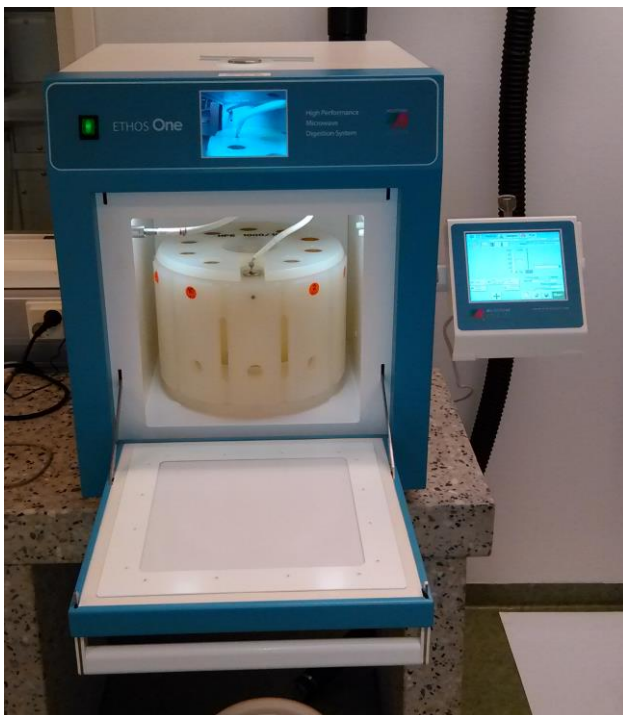


Kuva 3. Mikroaaltouunin toimintaperiaate (muokattu). [16.]

### 3.1 Mikroaaltouuni analyttisessä kemiassa

Märkäpolttolaitteiston (kuva 4) tarkoituksena on saada kiinteä näyte hajoamaan liuosmuotoon käyttämällä korkeaa painetta ja lämpötilaa, jolloin se voidaan edelleen mitata analysaattorilla.

Mikroaaltouunit levisivät laboratorioiden käyttöön 1980-luvun lopulla, jolloin kemiallisen analytiikan laboratoriot alkoivat hyödyntämään niitä hivenaineanalytiikassa. Laboratorioiden kiinnostukseen vaikuttivat olennaisesti mikroaaltojen tehokas vaikutus reaktiokinetiikkaan, jolloin näytteiden liuotusaikoja saatiin huomattavasti lyhennettyä.



Kuva 4. Ethos One- merkinen märkäpolttolaitteisto

Hyvä saanto ja mahdollisimman pieni kontaminaatiotaso ovat tärkeitä lähtökohtia kehitettäessä mikroaaltoliuotusmenetelmää. Tähän vaikuttaa olennaisesti se, että ovatko astiat suljettuja vai avoimia. Avoimissa astioissa helposti haihtuvat alkuaineet vähentävät saantoa, ja toisaalta myös kontaminaatoriski ilmasta kasvaa. Suljetuissa astioissa päästään korkeaan paineeseen ja lämpötilaan, kun taas avoimissa astioissa lämpötila rajoittuu nesteen kiehumispisteeseen.

Suljetuissa astioissa on lähes aina korkea lämpötila ja paine. Laitteistoissa on lämpötila-anturi, joka seuraa reaaliaikaisesti astian sisälämpötilaa, jolloin laitteen automatiikka kykenee reagoimaan tehoa säätelällä liuotusastiassa tapahtuviin muutoksiin. Lämpötila voidaan mitata joko suorasti tai epäsuorasti. Suorassa menetelmässä lämpötila-anturi on yhden astian sisällä, jossa se mittaa sisälämpötilaa. Epäsuoralla menetelmällä IR-

sensori mittaa liuotusastian ulkopinnan lämpötilaa, jolloin kyetään seuraamaan kaikkien astioiden lämpötiloja.

Luonnollisesti astioiden materiaalin täytyy kestää liuotuksessa käytettäviä kemikaaleja ja näyttemateriaaleja, jolloin vaihtoehtoisiksi ovat päätyneet teflon ja kvartsi. Liuotusastia-materiaalin valinnassa on otettava huomioon happojen ja säteilyn aiheuttama yhteisvai-kutus, joka saattaa väärällä materiaalivalinnalla aiheuttaa astian yllälämpenemisen ja su-lamisen. Teflon ei myöskään itsessään kontaminoi näytteitä, kuten esimerkiksi lasi- ja kvartsiastiat. Kvartsiastioita ei voida myöskään käyttää fluorivetyhapon kanssa. Teflon-materiaaleista TFM-PTFE on todistettu olevan paras vaihtoehto liuotusastioille. [10; 11.]

#### **4 Induktiivisesti kytketty plasma – massaspektrometri**

ICP-MS on monialkuaineanalyysimenetelmä, jolla kyetään määrittämään erittäin alhaisia ppq ( $10^{-15}$ ) -alkuainepitoisuuksia. Tästä on erityisesti hyötyä REE (harvinaiset maame-tallit) -analytiikassa, joka liittyy olennaisesti geokemiallisissa laboratorioissa tehtäviin tut-kimuksiin. Geokemialliset laboratoriot olivatkin laitteen ensimmäisiä hankkijoita, kun tek-niikka tuli kaupalliseksi vuonna 1983. Laitteiston suosio kasvaa vuosi vuodelta ominai-suuksien monipuolistuessa, käyttömukavuuden parantuessa ja hinnan laskiessa.

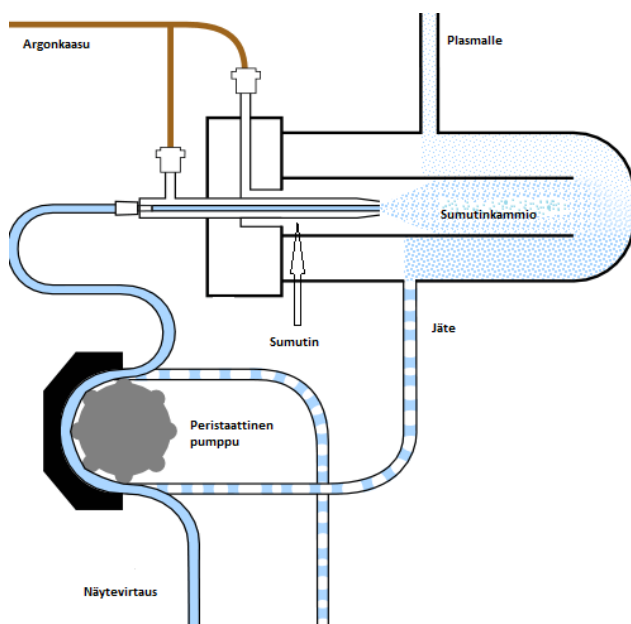
Suhteessa atomiabsorptiotekniikoihin ICP-MS-laitteisto (kuva 5) kykenee parempaan nopeuteen, tarkkuuteen ja herkkyyteen. Alhaisten määritysrajojen mukana kasvavat myös kontaminaatio-ongelmat, jotka ovat tiedostettava suunnitelmassa näyttekäsittelyyn soveltuvia laboratoriotiloja. Tämä tarkoittaa käytännössä sitä, että ICP-MS-laboratorioti-lat on eristettävä muista laboratoriotiloista. Myös näytteen esikäsittelytekniikoiden täytyy vastata ICP-MS-laitteistolle asetettuja vaatimuksia. [14, 15.]



Kuva 5. Kaksoisfokusoiva magneettisektori ICP-MS-laitteisto

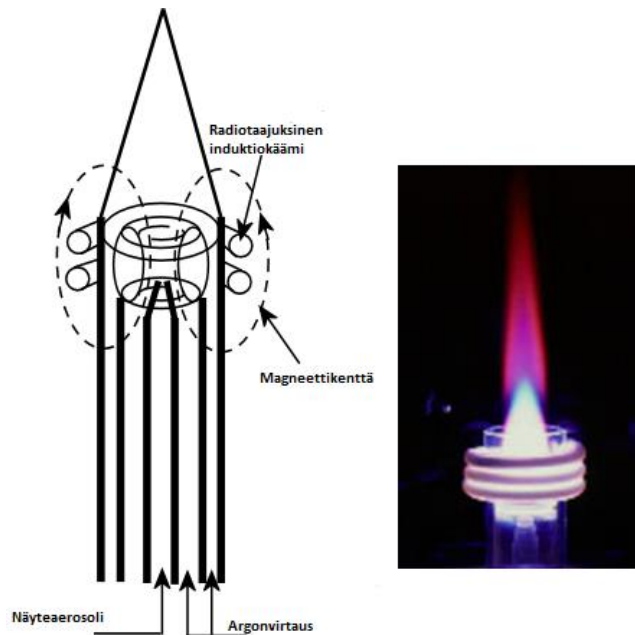
#### 4.1 Toimintaperiaate

Liuosmuodossa oleva näyte kulkee argonin viemänä sumuttimelle (kuva 6), joka muuttaa näyteliuoksen aerosoliksi. Aerosolihiukkasten koko tulisi olla halkaisijaltaan  $<10\ \mu\text{m}$ , joten suuret pisarat poistetaan vielä sumutinkammiossa ennen plasmaa. Kiinteiden näytteen analysoinnissa käytetään sumuttimen tilalla laserablaatiota.



Kuva 6. Sumutin ja sumutinkammio [18.]

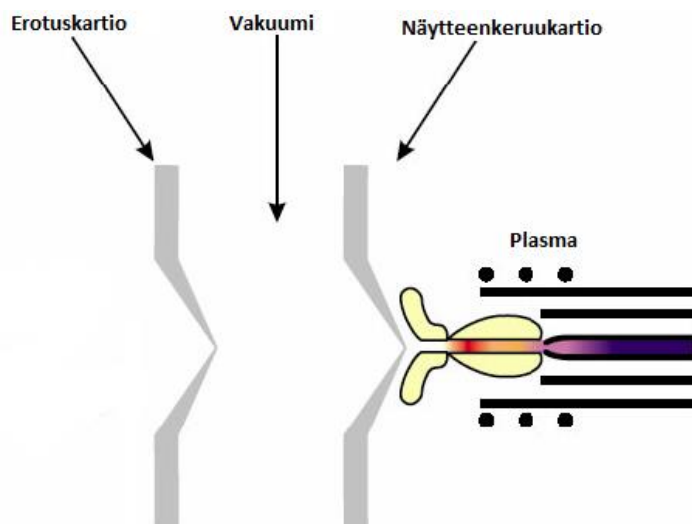
Plasmasoihtu (kuva 7) koostuu kolmesta sisäkkäisestä kvartsiputkesta, joihin johdetaan kolme erillistä argonkaasuvirtaa. Sisimmässä putkessa kulkee sumutinkammiosta saapunut näyteaerosoli kantajakaasun tuomana. Keskimmäisessä putkessa on argon, joka työntää plasmaa eteenpäin jäähdyttäen samalla näytteen syöttöputken kärkeä ja uloimmassa putkessa on plasman muodostava ns. plasmakaasu. Induktiivisesti kytketty plasma synnytetään radiotaajuuksisen magneettikentän avulla. Soihdun läpi kulkevan argonkaasun läpi lyödään kipinä, joka saa osan argonatomien elektroneista irtoamaan. Nämä elektronit törmäävät muihin argonatomeihin magneettikentän kiihdyttämällä nopeudella ja irrottavat lisää elektroneja. Ionisoituminen jatkuu ketjureaktiona ja lopputuloksena on sekoitus elektroneja, argonatomeja ja argonioneja. Plasman 5700-9700 C°:een lämpötilassa näyte höyrystyy, alkuaineet atomisoituvat ja lopuksi ionisoituvat. [13, s. 84-85; 14; 15.]



Kuva 7. Plasmasoihtu [19.]

Syntyneet ionit johdetaan kartioille (kuva 8), joiden tarkoituksena on alipaineistaa näytevirta sekä poistaa neutraalit ja negatiivisesti varautuneet ionit. Kartiot ovat yleensä valmistettu nikkelistä, mutta rahallisesti arvokkaampia platinakartioita on myös saatavilla. Ionit saapuvat näytteenkeruukartiolle, jonka keskellä on noin 1 mm kokoinen aukko. Osa näytteen ioneista ja muusta plasmakaasusta pääsee läpi kartion takana olevaan alipaineistettuun tilaan, jossa se laajenee, jäähtyy ja saavuttaa ylitääninopeuden. Näytekeruukartion läpäisseet ionit saapuvat terävämmälle erotuskartiolle, jonka keskellä olevasta pienestä reiästä vain osa näyteioneista pääsee läpi. Suurin osa näytevirrasta kuoriutuu pois, ja vain pieni osa positiivisesti varautuneista ioneista läpäisee molemmat kartiot. Nämä kartiot poistavat erittäin tehokkaasti näytevirrasta neutraalit ja negatiivisesti varautuneet ionit. [13, s. 204; 14; 15.]

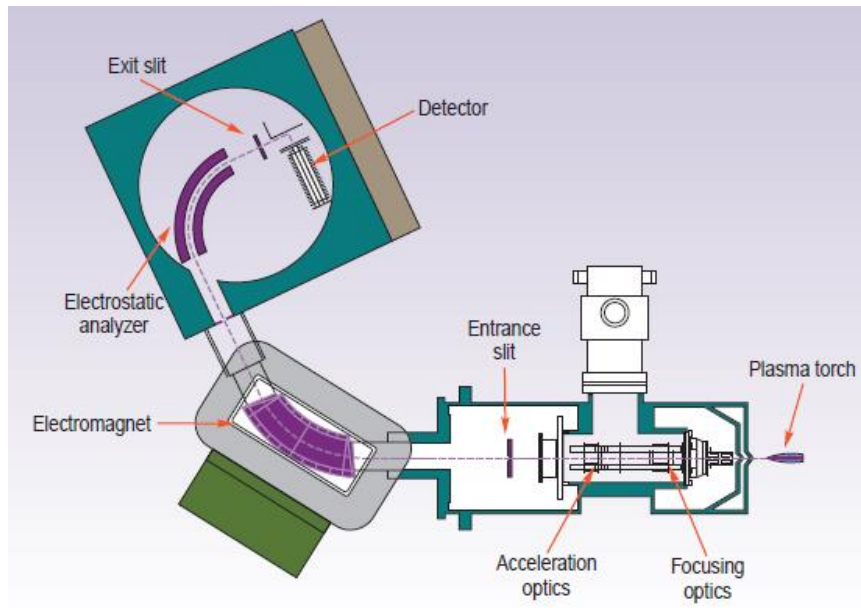




Kuva 8. Kartiot [6.]

Kartiot läpäisseet ionit kulkevat linssisarjan läpi, joiden tarkoituksena on suunnata ionisuihku kapeana säteenä, sopivalla energialla kohti massa-analysaattoria. Ensimmäisenä ionit kohtaavat jännitteeltään negatiiviset ekstraktiolinssit, jotka vetävät positiivisia ioneja plasmasta ja kiihdyttävät ne kohti einzel-linssejä. Einzel-linssit kohdistavat ionit kapeaksi vyöhykkeeksi ja ohjaavat ne omega-linsseille, jotka poikkeuttavat ne ennen massa-analysaattoria siten, että vain positiivisesti varautuneet ionit pääsevät läpi. Omega-linssien jälkeen detektorille haitallinen, plasman erittäin intensiivinen valo poistetaan ionisuihkun eteen asetettavan metallisen levyn avulla.

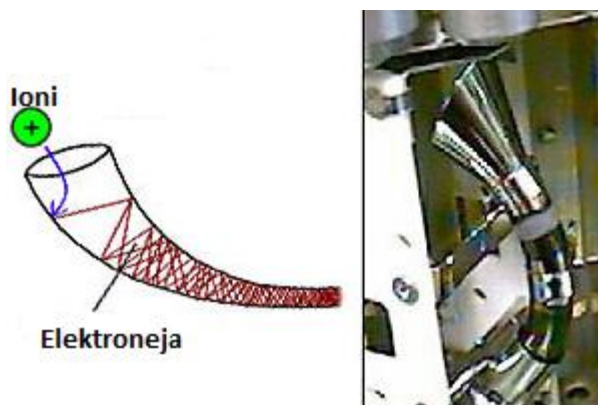
Yleisin massa-analysaattoreista on kvadrupolianalysaattori, joka muodostuu neljästä yhdensuuntaisesta metallisauvasta tai pinnasta. Ionien erottelu perustuu radiotaajuiseen vaihtojännitteeseen, joiden arvoja muuttamalla saadaan tietyn  $m/z$ -suhteen omaavat ionit lentämään kvadrupolin läpi, kun taas toiset törmäävät sauvoihin tai kvadrupolianalysaattorin seiniin. Stabiilisuus ja resoluutio ovat huonoja kvadrupolilaitteissa ja siinä esiintyy paljon spektraalisia häiriöitä, joiden vaikutus on korjattava. Vaihtoehtoisia analysaattoreita on kuitenkin kehitetty ja yksi niistä on sektorilaitteisiin kuuluva kaksoisfokusoiva magneettisektorianalysaattori (kuva 9).



Kuva 9. Kaksoisfokusoiva magneetti-sektorilaitteisto [14.]

Se koostuu magneettisektorianalyssaattorista ja sähköstaattisesta analyssaattorista, jossa massaerottelu tapahtuu sähkö- ja magneetikenttien avulla. Ennen analyssaattoreita on yleensä kvadrupolisauvat, jotka fokusoivat ja poistavat häiriöitä ionivirrasta. Sähköstaattinen analyssaattori erottelee ionit niiden kineettisen energiansa perusteella käyttäen hyväksi sähkökenttää. Mitä pienempi  $m/z$ -suhde, sitä enemmän sen lentorata kaartuu ja muuttamalla sähkökenttää voidaan vuorotellen valita läpi päästettävät ionit. Magneettisektorianalyssaattorille tullessiin ioneihin kohdistetaan tietty magneetikentän voimakkuus ja vain ionit, joilla on sopiva  $m/z$ -suhde, pääsevät analyssaattorin läpi. Tämä yhdistelmätekniikka mahdollistaa erittäin korkean resoluution ja tarkkuuden, joka tekee analyssaattorista ideaalin työkalun geokemiallisissa laboratorioissa tehtäviin tutkimuksiin.

Analyyseiltä tulevat ionit muutetaan sähköisiksi pulsseiksi elektronimonistimen (kuva 10) avulla, jonka pinnassa oleva negatiivinen jännite vetää puoleensa positiivisesti varautuneita ioneja. Ionin osuessa detektoriin pintaan elektroneja vapautuu, jotka edelleen osuvat seuraavaan pintaan.

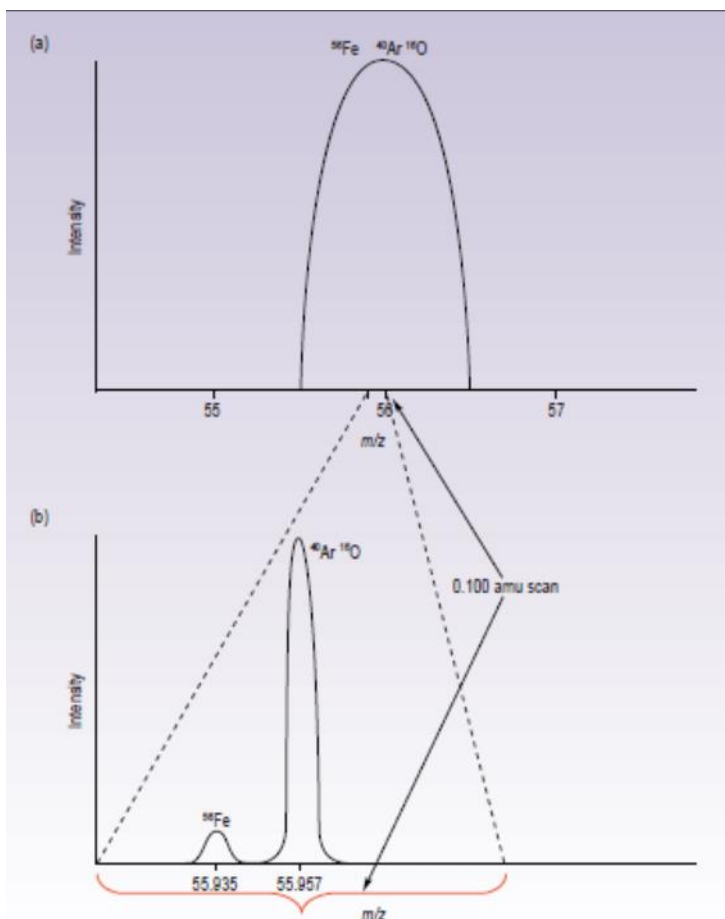


Kuva 10. Elektronimonistindetektor [20]

Monistuneiden elektronien signaali vahvistetaan ja se on verrannollinen analysaattorin läpi tulevien ionien määrään. Signaaleista muodostuu tietokoneelle massaspektri, jossa massaintensiteetti cps (counts per second) on atomimassayksikön amu funktiona. [14; 15.]

#### 4.2 Mittaushäiriöt

ICP-MS- analytiikassa mittaushäiriöt luokitellaan kolmeen pääryhmään. Fysikaaliset, matriisi, ja spektraaliset häiriöt, joista spektraaliset häiriöt ovat yleisin ja vakavin häiriö. Spektraalisissa häiriöissä ongelman ytimenä on signaalien päällekkäisyys, joiden syntymiseen on useita eri vaihtoehtoja, kuten eri alkuaineiden isotooppien samat massat. Tämä häiriö on korjattavissa valitsemalla tarkasteluun tutkittavan alkuaineen eri isotooppi, joka ei aiheuta päällekkäisyyksiä. Päällekkäisyyksiä voi syntyä myös silloin, kuin jokin alkuaine muodostaa kahdenarvoisia ioneja. Kahdenarvoisen ionin  $m/z$ -suhde on puolet yhdenarvoisen  $m/z$ -suhteesta esim.  $^{138}\text{Ba}^{2+}$  ja  $^{69}\text{Ga}^{+}$  antavat signaalin samalla arvolla  $m/z = 69$ . Plasmakaasu Argon voi muodostaa hapen kanssa  $\text{ArO}^{+}$  yhdisteen, joka häiritsee raudan  $^{58}\text{Fe}^{+}$  määrittystä. Nämä massat voidaan kuitenkin erottaa korkean erotuskyvyn esim. kaksoisfokusoivan magneettisektorilaitteen avulla. Kuvassa 11 nähdään magneettisektorilaitteiston resoluutiokyky suhteessa kvadrupolilaitteistoon.



Kuva 11. Kohdassa a) kvadrupolilaitteisto ja b) magneetti-sektorilaitteisto [14.]

Resoluutiota kasvattaessa joudutaan kuitenkin luopumaan osittain herkkyydestä, josta voi aiheutua joidenkin alkuaineiden havaitsemisongelmia. Matemaattiset korjauskertoimet ovat vaihtoehtoinen häiriöiden poistomenetelmä, jos halutaan säilyttää hyvä herkkyystaso. Korjauskertoimia ei pystytä kuitenkaan yleensä hyödyntämään silloin, kun häiriön intensiteetti on suuri ja tutkittavan analyytin matala. Klassisin tapa korjata edellä mainittuja mittaushäiriöitä on käyttää sisäistä standardia, jossa esim. indiumia lisätään tunnettu sama konsentraatio kalibrointistandardeihin, näytteisiin ja nollanäytteisiin. Näin kyetään havaitsemaan häiriöiden aiheuttamat muutokset alkuaineiden intensiteeteissä. Tämän menetelmän lisäksi tai kanssa voidaan käyttää kalibrointinäytteitä, jotka ovat käyneet saman liuotusprosessin, kuin varsinaiset tutkittavat näytteet. Tässä työssä käytetään sisäistä indiumstandardia ja kalibrointi tehdään ulkoisilla standardeilla edellä mainitulla tavalla.

Eri valmistajilla on erilaisia menetelmiä poistamaan joidenkin alkuaineiden kvantitatoinnissa esiintyviä häiriöitä. Yleisesti voidaan sanoa, että nykyaikainen instrumentti ja ohjelmisto yhdistettynä optimoituun metodiin minimoivat häiriöistä aiheutuvat negatiiviset vaikutukset monialkuaineanalytiikassa. [13, s. 205; 14.]

## **5 Geologisten näytteiden liuotusmenetelmät**

Geologisten kivilajien täydelliseen liuosmuotoon saaminen on ensiarvoisen tärkeää totaaliakoostumuksen määrittämisessä. Liuotusmenetelmä onkin usein estävä tekijä geologisten kivilajinäytteiden monialkuaineanalysoinnissa. Liuotusprosessin tarkoituksena on saada kiinteä näyte hajoamaan liuosmuotoon, jolloin se voidaan edelleen mitata ICP-MS-laitteistolla. Tämän tyyppisissä liuotusmenetelmissä käytetään yleisesti ottaen happoja tai happojen seoksia, joiden valinta riippuu tutkittavan näytteen mineralogiasta. Liuotuksen tehokkuutta voidaan lisätä erilaisilla uunisulatteilla, joista yleisimpinä voidaan mainita litiumtetraboraatti- ja natriumperoksidisulatemenetelmät. Kontaminaatio-ongelmat kuitenkin lisääntyvät näitä menetelmiä käytettäessä, joten ne eivät varsinaisesti sovellu ICP-MS-hivenaineanalytiikkaan. [8.]

### **5.1 Mikroaaltouunimenetelmä**

Kehitettävä liuotusmenetelmä tehdään suljetuissa astioissa. Testissä käytetään kahdenlaisia liuotusastioita (kuvat 12 ja 13), jotka eroavat kooltaan toisistaan. Molempien astioiden testauksessa tärkein huomio kiinnittyy kokokivilajinäytteiden liukenevuuteen. Pienempien astioiden testauksessa kiinnitetään huomiota myös astioiden välisiin ristikontaminaatioihin. Astiat ovat kolmen astian telineissä isomman astian sisällä hyvin lähellä toisiaan, eivätkä ne ole myöskään yhtä tiiviisti suljettuja kuin isot astiat.

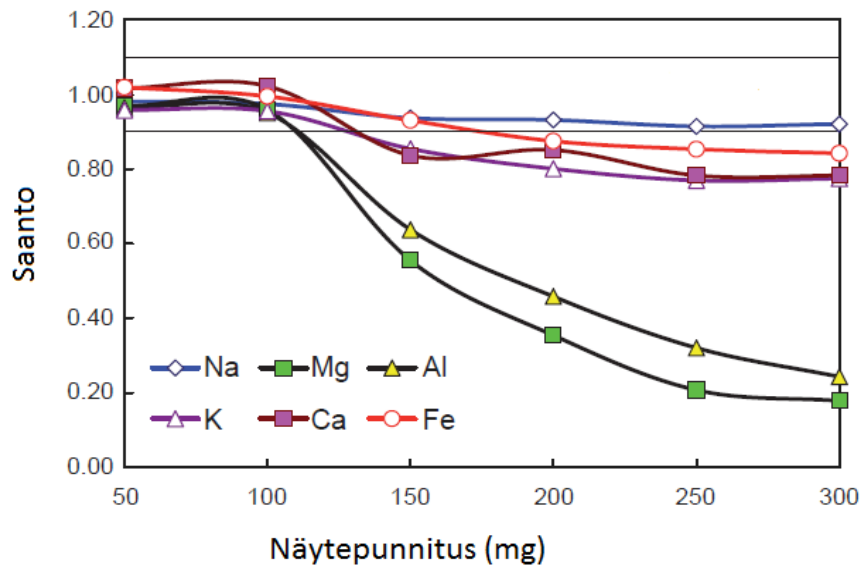


Kuva 12. Iso liuotusastia



Kuva 13. Pieni liuotusastia

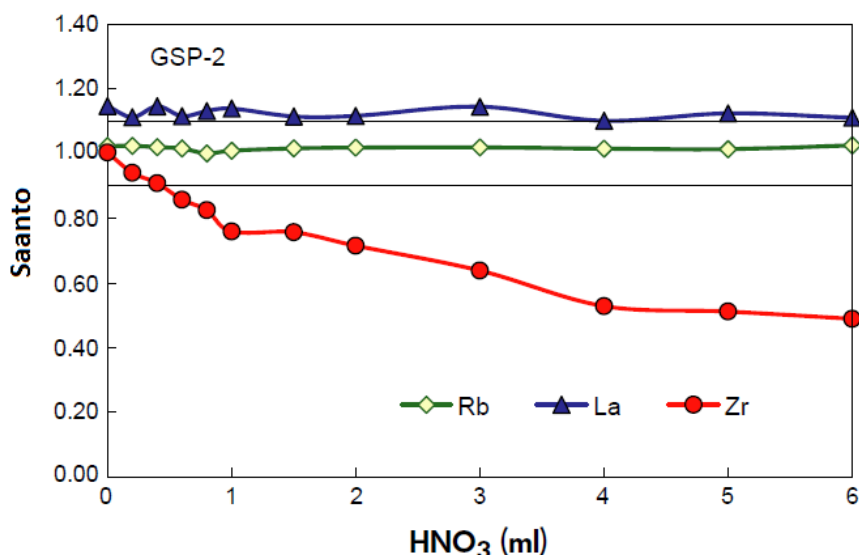
Näytteiden alkupunnitusmäärässä on otettava huomioon se, että saadaan tarpeeksi edustava otanta näytteestä. Toisaalta näytettä ei saa punnita liikaa niin, että se vaikuttaisi liukenevuuteen. Näytepunnituksen vaikutusta liukenevuuteen on tutkittu (10, s. 12) ja on todettu 100 mg:n olevan optimi alkupunnitus geologisille näytemateriaaleille. Kuvassa 14 on esillä näytteen saannot näytepunnituksen funktiona, jossa saanto on laskettu mitatun konsentraation ja referenssiarvon suhteesta. Liuotusaika on ollut 18 tuntia 190 °C ja liuottimena 2 ml fluorivetyhappoa. Kuvasta 14 nähdään kuinka 100 mg:n jälkeen trendi on laskeva.



Kuva 14. Näytepunnitusten vaikutus saantoon (muokattu). [10.]

Kehitettävälle menetelmälle on valittu alkupunnitukseksi 100 mg, joka on myös sama vertailumenetelmällä. Pienillä mikroaaltoastioilla testataan lisäksi 50 mg:n alkupunnitusta.

Piihapporikkaiden kiviäytteiden liuotuksessa käytetään typpihapon ja fluorivetyhapon seosta. Fluorivetyhappo on yksi ainoista hapoista, joka liuottaa kivimineraalien silikaatteja. Liuotushappojen suhteet vaikuttavat olennaisesti näytteiden saantoihin. Kuvan 15 perusteella, jossa fluorivetyhapon määrä on vakio 1 ml, voidaan todeta typpihapon lisäyksen vaikuttavan laskevasti Zirkoniumin saantoon (10, s. 9). Liuotusaika on ollut 12 tuntia 190 °C ja kivilajina granodioriitti.



Kuva 15. Typpihapon vaikutus saantoon (muokattu). [10.]

Kehitettävään menetelmään on valittu isoille astioille happoseos, jossa fluorivetyhapon ja typpihapon suhde on 8:1. Pienissä astioissa käytetään kahta eri happoseosta, jossa suhteet ovat 2:1 ja 5:1 [10.]

Näyte punnitaan mikroaaltoliuotusastioihin, jonka jälkeen pipetoidaan liuotushapot. Astiat laitetaan mikroaaltouuniin 3 tunnin ohjelmalle, jossa 30 minuuttia käytetään lämpötilan nostoon 200 C°:seen ja 30 minuuttia lämpötilan laskuun 200 C°:sta. Yhdessä astiassa on lämpötila-anturi, joka seuraa astian sisälämpötilaa suoralla menetelmällä. Liuotuksen jälkeen näyteliuos kaadetaan teflonastioihin ja siirretään haihtumaan lämpölevylle. Haihdutuksen tarkoituksena on poistaa vahvat liuotushapot, jotka voivat olla haitallisia instrumentille. Liuotushappojen haihduttua näytteeseen lisätään typpihappoa, jonka tarkoituksena on poistaa fluorivetyhapon muodostamat fluoridisuolat. Typpihappo muodostaa komplekseja fluoridisuolojen kanssa, jonka jälkeen nämä kompleksit voidaan haihduttaa pois. Nyt näyte on valmis laimennettavaksi ja analysoitavaksi.

Vertailumenetelmänä toimii Geologian tutkimuskeskuksen yleisesti käytössä oleva happoliuotusmenetelmä. Näyte punnitaan savillex-astioihin (kuva 16), jonka jälkeen pipetoidaan typpihappo ja fluorivetyhappo. Astia siirretään uuniin 170-180 C°:seen, jossa sitä liuotetaan 48 tuntia. Hapot haihdutetaan pois ja lisätään typpihappo fluoridisuolojen poistamiseksi. Haihdutuksen jälkeen lisätään vielä suolahappoa, jonka jälkeen näytettä pidetään lämpölevyllä niin kauan, kunnes liuos on kirkas. Tämän jälkeen happo vielä haihdutetaan pois ja nyt näyte on valmis laimennettavaksi ja mitattavaksi. [12.]





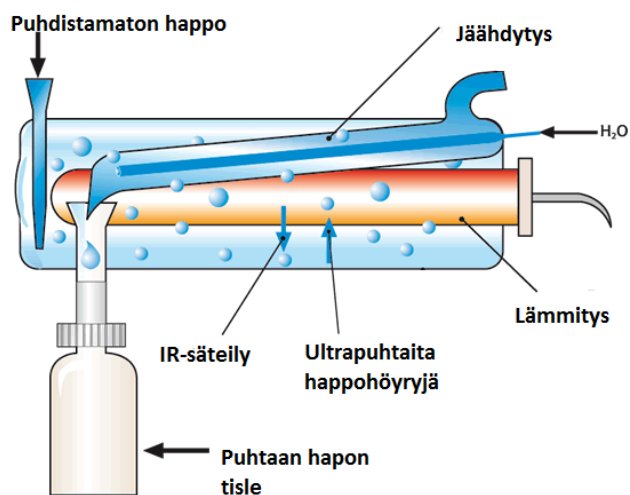
Kuva 16. Savillex™-astia

## 6 Materiaalit ja menettely

### 6.1 Laitteisto ja käytetyt reagenssit

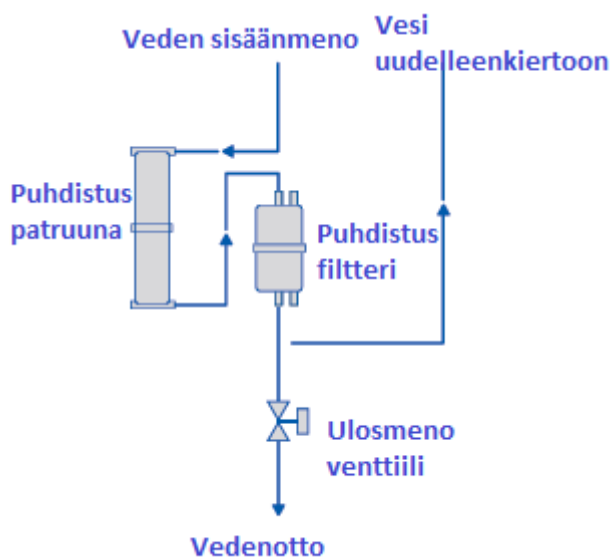
Näytteet liuotettiin Milestonen valmistamalla Ethos One mikroaaltouunilaitteistolla. Se sisältää kaksi magnetronia, jotka yhdessä pystyvät tuottamaan 1800 kW:n tehon. Kaikki näytteet ajettiin samalla 3 tunnin ohjelmalla, jossa maksimilämpötila oli 200- 220 °C:ta. Alkuainemääritykset tehtiin Nu Instrumentsin valmistamalla AttoM-merkkisellä kaksoisfokusoivalla magneettisektori ICP-MS- laitteistolla. Määrityksissä käytettiin resoluutiota 300 RP ja massa-aluetta 6-250 amu. Meinhard-sumuttimessa virtaus oli 1 ml/min ja detektorina toimi elektronimonistin. [22; 23.]

Kaikki työssä käytetyt puhtausluokaltaan suprapur hapot puhdistettiin vielä Sub-boiling-pintahöyrystymenetelmällä. (kuva 17).



Kuva 17. Sub-boiling-laitteisto. [24.]

Tämä tislaustekniikka eroaa tavallisesta tislauksesta siten, että neste ei kiehu vaan ainoastaan höyrystyy pinnasta ja tiivistyy sitten. Näin aerolisoituneita partikkeleita ei synny, vaan happo höyrystyy kevyesti infrapunasäteilyn toimiessa lämmityslähteenä. Käytetty vesi puhdistettiin Q- POD- laitteistolla, jonka toimintaperiaate esillä kuvassa 18. Sisään tuleva vesi menee ensin puhdistuspatruunaan, josta se siirtyy filteripuhdistukseen ja tästä edelleen vedenottojärjestelmään. Käyttämätön vesi siirretään uudelleenkiertoon. [25.]



Kuva 18. Q-POD- laitteisto. [25.]

### 6.1.1 Tutkittavat kiviläytteenäytteet

Kiviläytteenäytteet kuuluvat magmakiviläyteenäytteisiin, jotka ovat syntyneet magmatismiksi kutsutussa prosessissa. Tällä syntyprosessilla tarkoitetaan maan pinnalla tai maan kuoren sisällä tapahtuvaa magman kiteytymistä.

Kiviläytteenäytteiksi valitut 4 eri kokokiviläytteenäytettä ovat Yhdysvaltain Geologian tutkimuskeskuksen keräämiä vertailunäyttemateriaaleja, joiden kivilaji ja mineraalinen koostumus on erilainen (taulukot 1 ja 2). Katso mineraalit kohta 2.1.1.

Taulukko 1. Näytteiden kivilajit ja mineraalit

Näyte	Kivilaji	Mineraalit
DTS-2b	Duniitti	Forsteriitti, Kromiitti, Serpentiini
AGV-2	Andesiitti	Augiitti, Plagioklaasi, Sarvivälke
G-2	Graniitti	Biotiitti, Kalimaasälpä, Kvartsi
BHVO-1	Basaltti	Augiitti, Plagioklaasi, Sarvivälke

Taulukko 2. Näytteiden pääryhmän alkuaineet oksidihdisteinä [17.]

%m/m	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
DTS-2b	0,45	0,12	7,76	0,01	49,40	0,11	<0,01	0,01	39,40	0,01
AGV-2	16,91	5,20	6,69	2,88	1,79	0,10	4,19	0,48	59,30	1,05
G-2	15,39	1,96	1,07	4,48	0,75	0,03	4,08	0,14	69,14	0,48
BHVO-1	13,80	11,40	12,23	0,52	7,23	0,17	2,26	0,27	49,94	2,71

### 6.2 Menettely

Kehitettävän liuotusmenetelmän lähtökohtainen tavoite oli saada kokokiviläytteenäytteet mahdollisimman hyvin liuosmuotoon. Testissä käytettiin kahdenlaisia suljettuja liuotusastioita, jotka erosivat kooltaan toisistaan. Isommissa liuotusastioissa liuotettiin referenssinäytteenäytteet AGV-2, BHVO-1, G-2 ja DTS-2b. Pienissä astioissa käytettiin ainoastaan vertailunäytteenäytteitä G-2 ja BHVO-1. Kaikista näytteenäytteistä tehtiin rinnakkaismääritykset sekä kehitettävällä menetelmällä, että vertailumenetelmällä.

Käytettäville liuotusastioille tehtiin blanktestaukset, joissa käytettiin ainoastaan liuotushappoja ilman näytettä. Kalibrointinäytteinä käytettiin vertailumenetelmällä liuotettuja näytteitä.

#### 6.2.1 Mikroaaltouunihajotus

Näytteitä punnittiin liuotusastioihin noin 100 mg, jonka jälkeen päälle pipetoitiin fluorivetyhappoa 8 ml ja typpihappoa 1 ml. Astiat suljettiin ja siirrettiin mikroaaltouuniin 3 tunnin ohjelmalle maksimilämpötilan ollessa 220 °C:sta. Yhdessä astiassa oli lämpötila-anturi ja tämän astian sisältö koostui ainoastaan liuotushapoista. Liuotuksen jälkeen näyteliuokset siirrettiin Savillex™-astioihin, joista tarkasteltiin visuaalisesti mahdolliset sakat ja liukenemattomat materiaalit (taulukko 4).

Taulukko 4. Havainnot, isot liuotusastiat

Näyte	Havainto
G-2	kirkas liuos, pohjalla liukenematonta materiaalia
AGV-2	kirkas liuos, pohjalla liukenematonta materiaalia
DTS-2b	vihreä liuos, pohjalla liukenematonta materiaalia
BHVO-1	samea liuos

Näytteet siirrettiin lämpölevylle haihdutukseen. Näyteliuokset haihdutettiin kuiviin, jonka jälkeen astioihin pipetoitiin 0,5 ml typpihappoa. Toistettiin käsittely. Haihdutuksen ja typpihappolisäyksen oli tarkoitus poistaa fluoridisuoloja ja vahvoja happoja näyteliuoksesta. Otettiin näytteet lämpölevyltä ja jäähdytettiin huoneenlämpöön. Seuraavassa vaiheessa näyteastioissa oleva kiinteä aines piti saada liuosmuotoon, jonka jälkeen näytteille voitiin tehdä noin 5000-kertaiset laimennokset mittausta varten. Näyteastiat punnittiin korkkeineen, lisättiin pipetillä 1 ml 7 N typpihappoa, siirrettiin astiat lämpölevylle ja odotettiin noin 5 minuuttia, kunnes kiinteä aines oli liuennut. Punnittiin astiat uudelleen, jotta saatiin lisätyn 7 N typpihapon massa. Otettiin 250 ml:n happopestyt muoviset laimennospullot, jotka punnittiin korkkeineen tyhjänä. Niihin lisättiin pipetillä 0,2 ml näytettä, ja punnittiin pullot. Lisättiin mittalasilla 100 ml 2 % typpihappoliuosta, jossa oli sisäisenä standardina indiumia 1 ppb sekä fluorivetyhappoa noin 0,008 %. Fluorivetyhapon tarkoituksena on sitoa itseensä mm. REE-alkuaineita (harvinaiset maametallit). Punnittiin pullot, jonka jälkeen näytteet olivat valmiit mittausta varten.

Pienissä liuotusastioissa liuotettujen näytteiden prosessi erosi isoista ainoastaan alkupunnituksen ja liuotushappojen määrän osalta. Pieniin astioihin näytteitä punnittiin noin 50 mg. Fluorivetyhappoa pipetoitiin 1. kierroksella 2 ml ja typpihappoa 1 ml, 2. kierroksella fluorivetyhappoa 2,5 ml ja typpihappoa 0,5 ml. Alkupunnitus huomioitiin myös laimennosvaiheessa, jossa 2 % typpihappoa laitettiin 100 ml:n sijasta 50 ml. Taulukossa 5 havainnot liukenemattomista materiaaleista.

Taulukko 5. Havainnot, pienet liuotusastiat

Näyte	Havainto
G-2	kirkas liuos, pohjalla liukenematonta materiaalia
BHVO-1	liuos kellertävän vihreä, pohjalla liukenematonta materiaalia

Blanktestauksissa liuotukset tehtiin ilman näytepunnitusta liuotushappojen määrien ollessa samat. Näytteiden laimennusvaihe voitiin myös jättää pois. Fluorisuolojen kompleksien poiston jälkeen blankkeihin pipetoitiin 1 ml 2 % typpihappoa, jonka jälkeen näytteet olivat valmiit mitattaviksi.

#### 6.2.2 Vertailumenetelmä

Näytteitä punnittiin savillex-näyteastioihin noin 100 mg, jonka jälkeen päälle pipetoitiin fluorivetyhappoa 2 ml ja typpihappoa 0,5 ml. Astiat siirrettiin lämpölevylle liukenemaan 48 tunniksi lämpötilan ollessa 130°C. Taulukossa 6 havainnot näyteliuoksista.

Taulukko 6. Havainnot, vertailumenetelmä

Näyte	Havainto
G-2	kellertävän vihreä liuos
AGV-2	kellertävän vihreä liuos
DTS-2b	pohjalla liukenematonta materiaalia
BHVO-1	voimakas kellertävän vihreä liuos

Liuotuksen jälkeen näyteliuokset haihdutettiin kuiviin ja niistä poistettiin fluoridikompleksit kahteen kertaan 0,5 ml typpihappolisäykset haihduttamalla. Lisättiin 0,5 ml 6,2 N suolahappoa, jotta saatiin nitraatit kloridimuotoon. Heti perään pipetoitiin 4 ml kyseistä suolahappoliuosta, jonka tarkoitus oli varmistaa näytteen liukenevuus. Siirrettiin lämpölevylle ja annettiin olla niin kauan, että saatiin kirkas liuos. Haihdutettiin näyte kuivaksi, jonka jälkeen näytteille tehtiin sama laimennosprosessi kuin mikroaaltomenetelmän näytteille.

### 6.2.3 Mittaus

Irrotettiin laitteistosta kartio ja skimmeri, jotka laitettiin puhdistumaan hetkeksi 1 N typpihappoliuokseen. Huuhdeltiin, kuivattiin ja laitettiin takaisin paikoilleen. Sumutinkammio irrotettiin, puhdistettiin vedellä ja siihen liitettiin puhdas happopesty sumutin, jonka jälkeen se laitettiin takaisin paikoilleen. Käynnistettiin mittauslaitteisto ja laitettiin näytteenottoletku 2 % typpihappoliuokseen, joka sisälsi 1 ppb sisäistä standardia indiumia. Annettiin laitteiston stabilisoitua noin 30 minuuttia. Valittiin mittausohjelmasta indiumpiikki, joka otettiin tarkasteluun laitteen asetusten säädön ajaksi. Säädettiin asetuksia niin, että indiumpiikin arvoksi saatiin vähintään 106 cps. Tarkastettiin resoluutio, jonka arvo kuului olla noin 300 RP. Tehtiin massakalibrointi, jonka tarkoituksena oli laskea piikkien paikkojen virheellisyydet, ja ottaa nämä huomioon mittausvaiheessa. Tehtiin sekvenssi ja mitattiin näytteet.

## 7 Tulokset

### 7.1 Laskenta

#### 7.1.1 Korjauskertoimet

Tulosten laskennassa käytettiin kahdenlaisia korjauskertoimia, joiden avulla kyettiin seuraamaan mittaussarjan aikana tapahtuvaa intensiteettien ajelehtimista.

Sisäisen standardin korjauskerroin kaavassa 1.

$$MI_4 = \left( \frac{MI_1}{MI_2} \right) x MI_3 \quad (1)$$

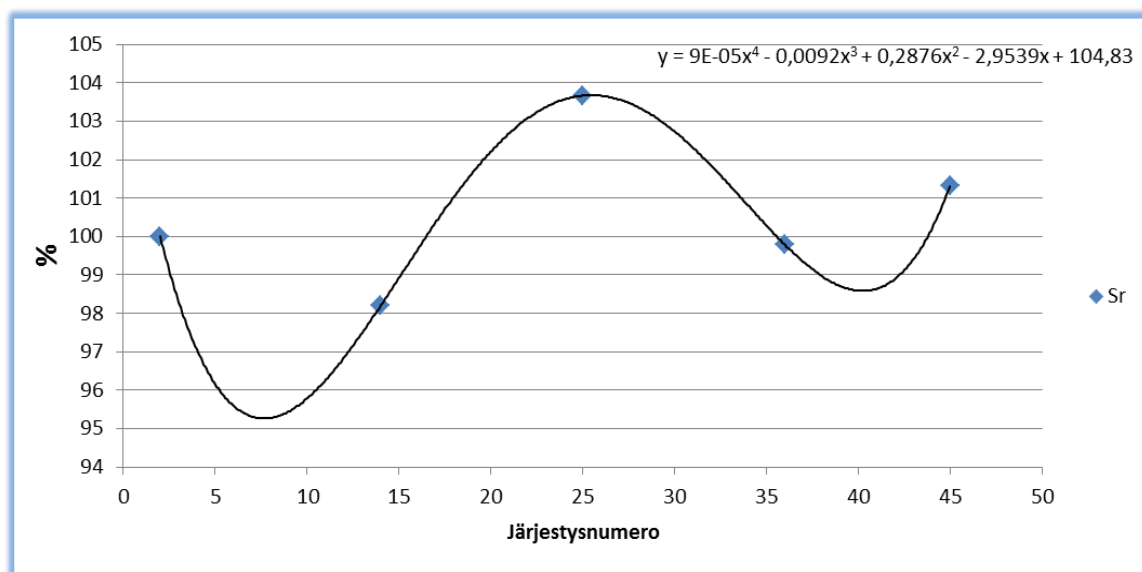
$MI_1$  = mittaussarjan ensimmäisen näytteen indiumin intensiteetti, cps

$MI_2$  = tarkasteltavan näytteen indiumin intensiteetti, cps

$MI_3$  = tarkasteltavan näytteen alkuaineen intensiteetti, cps

$MI_4$  = tarkasteltavan näytteen korjattu intensiteetti, cps

Ajelehtiminen ei ole useinkaan lineaarista, joten apuna käytettiin myös polynomiaalista korjauskerrointa. Sama BHVO-1 kiviäyte analysoitiin noin 10 näytteen välein ja näiden perusteella tehtiin jokaiselle alkuaineelle oma polynomiaalinen käyrä, joka kuvasti mittaussarjan aikana tapahtuvaa intensiteettien ajelehtimista. Polynomiaalisessa kuvaajassa (kuva 19) y-akselille laskettiin kyseisen standardin intensiteetin prosentuaalinen osuus mittaussarjan ensimmäisen näytteen intensiteetistä, ja vastaavasti x-akselille standardin järjestysnumero mittaussarjassa.



Kuva 19. Polynomiaalisien korjauskertoimen kuvaaja strontiumille

Tähän käyrään perustuen laskettiin näytekohtainen korjauskerroin jokaisen alkuaineen intensiteetille.





Tulokset laskettiin kertomalla näytteen intensiteetti sovitettun suoran kulmakertoimella. Näytteiden lopullisista tuloksista vähennettiin blanknäytteiden pitoisuuksien keskiarvo. Lopulliset tulokset liitteessä 2, jossa tulos on saatu neljän rinnakkaismittauksen keskiarvosta.

### 7.1.3 Tarkasteltavat parametrit

Tutkittaviksi ominaisuuksiksi valittiin määrittäysraja, toteamisraja, toistettavuus ja tarkkuus. Määrittäysraja laskettiin kaavan 3 mukaisesti.

$$LOQ = \frac{(10s)x(C_s)}{X_1 - X_2} \quad (3)$$

$s$  = blanknäytteiden intensiteettien keskihajonta

$C_s$  = standardinäytteen konsentraatio

$X_1$  = standardinäytteen intensiteetti

$X_2$  = blanknäytteen intensiteetti

Toteamisraja kaavassa 4.

$$LOD = \frac{(3s)x(C_s)}{X_1 - X_2} \quad (4)$$

$s$  = blanknäytteiden intensiteettien keskihajonta

$C_s$  = standardinäytteen konsentraatio

$X_1$  = standardinäytteen intensiteetti

$X_2$  = blanknäytteen intensiteetti

Toistettavuus kaavassa 5.

$$Toistettavuus = \frac{s}{c_n} \times 100 \% \quad (5)$$

s = näytteen konsentraatioiden keskihajonta

C<sub>n</sub> = näytteen konsentraatioiden keskiarvo

Tarkkuutta arvioitiin mitatun konsentraation ja referenssiarvon suhteesta. Referenssiarvot saatiin GeoRem sivustolta, joka jakaa geologisten näytemateriaalien alkuainepitoisuuksia (ks. sivu 37).

Tarkkuus kaavassa 6.

$$Saanto = \frac{c_n}{c_R} \quad (6)$$

C<sub>n</sub> = mitattu konsentraatio

C<sub>R</sub> = referenssiarvo

## 7.2 Mikroaaltouunihajotus isoissa astioissa

Tarkasteltavat parametrit isoilla mikroaaltouuniastioilla liuotetuille näytteille.

### 7.2.1 Määrittämis- ja toteamisraja

Laskennassa käytettiin 8 rinnakkaista blanknäytettä, jotka oli käsitelty kuten varsinaiset näytteet sisältäen ainoastaan liuotushapot. Standardinäytteenä toimi BHVO-1, josta otettiin 4 rinnakkaista mittaustulosta. Rajat ja laskentaan käytetyt mittaustulokset liitteessä 3.

### 7.2.2 Toistettavuus

Toistettavuus laskettiin kaikille neljälle kivistandardille. Laskennassa käytettiin neljää rinnakkaista mittaustulosta. Toistettavuus ja laskentaan käytetyt mittaustulokset liitteessä 4.

### 7.2.3 Tarkkuus

Tarkkuus laskettiin kaikille neljälle kivistandardille. Laskentaan otettiin neljän rinnakkaismittauksen keskiarvo. Tarkkuus, mittaustulokset ja referenssiarvot liitteissä 4, 5 ja 6.

## 7.3 Mikroaaltouunihajotus pienissä astioissa

Tarkasteltavat parametrit pienillä mikroaaltouuniastioilla liuotetuille näytteille.

### 7.3.1 Määrittämis- ja toteutamisraja

Laskennassa käytettiin 6 rinnakkaista blanknäytettä, jotka oli käsitelty kuten varsinaiset näytteet sisältäen ainoastaan liuotushapot. Standardinäytteenä toimi BHVO-1, josta otettiin 4 rinnakkaista mittaustulosta. Rajat ja laskentaan käytetyt mittaustulokset liitteessä 7.

### 7.3.2 Toistettavuus

Toistettavuus laskettiin näytteille BHVO-1 ja G-2. BHVO-1 laskentaan otettiin 4 rinnakkaismittausta ja G-2 laskentaan 6. G-2 näytteen rinnakkaismääritysten puuttuessa 1. kierroksella, toistettavuus laskettiin ainoastaan 2. kierroksen näytteistä. Toistettavuus ja laskentaan käytetyt mittaustulokset liitteessä 8.

### 7.3.3 Tarkkuus

Tarkkuus laskettiin näytteille BHVO-1 ja G-2. BHVO-1 laskentaan otettiin 4 rinnakkaismittausta ja G-2 laskentaan 6. G-2 näytteen 1. kierroksen tarkkuus laskettiin kahdesta rinnakkaismittauksesta. Tarkkuus, mittaustulokset ja referenssiarvot liitteissä 6, 8 ja 9.

## 7.4 Vertailumenetelmä

Tarkasteltavat parametrit vertailumenetelmällä liuotetuille näytteille.

### 7.4.1 Määrittämis- ja toteutusraja

Vertailumenetelmällä ei tehty blanknäytteitä, joten laskennassa käytettiin pienten mikroaaltoastioiden blankkeja. Standardinäytteenä toimi BHVO-1, josta otettiin 4 rinnakkaista mittaustulosta. Rajat ja laskentaan käytetyt mittaustulokset liitteessä 10.

### 7.4.2 Toistettavuus

Toistettavuus laskettiin kaikille neljälle näytteelle. Laskennassa käytettiin neljää rinnakkaista mittaustulosta. Toistettavuus ja laskentaan käytetyt mittaustulokset liitteessä 11.

### 7.4.3 Tarkkuus

Tarkkuus laskettiin kaikille neljälle näytteelle. Laskentaan otettiin neljän rinnakkaismittauksen keskiarvo. Tarkkuus, mittaustulokset ja referenssiarvot liitteissä 6, 11 ja 12.

## 8 Tulosten tarkastelu

Korkeiden rauta- ja mangaanipitoisuuksien vuoksi kyseisten alkuaineiden analysointi ei onnistunut. Korkeiden konsentraatioiden seurauksena korjauskerroinlaskennassa käytetyn BHVO-1-näytteen intensiteetit eivät olleet toistettavia mittaussarjassa.

Seuraavassa esitellään ja tarkastellaan menetelmäkohtaisesti analyysituloksia. Joidenkin alkuaineiden saannot ovat reilusti yli 1, joka saattaa tarkoittaa näytteen kontaminointumista. Liuotusprosessien ollessa pitkiä ja monivaiheisia kontaminaatioriski kasvaa. Kontaminaatiolähteitä voivat olla mm. käytettävät välineet, reagenssit, tilat, ilma ja itse liuotuksen tekijä. Lähde on vaikea yksiselitteisesti arvioida. Näihin tekijöihin kiinnitettiin erityistä huomiota ja riskit pyrittiin minimoimaan, mutta pitoisuuksien ollessa erittäin pieniä kontaminaatioita saattaa syntyä.

Kommunikaatiokatkoksen vuoksi kivistandardit liuotettiin väärällä vertailumenetelmällä. Oikeassa vertailumenetelmässä näytteet ovat Parrin pommeissa uuniliuotuksena 4 päivää 8:1 fluorivety-typpihapposeoksessa, jossa vaikealiukoisetkin kivet liukenevat täysin. Mikroaaltouuniliuotus olisi tarkoitettu nimenomaan korvaamaan tämä aikaa vievä Parr-pommi-liuotus. Tässä työssä käytetyllä vertailumenetelmällä eivät kyseiset kivistandardit liukene kunnolla.

Näytteiden kooditus

1MWL = pienet asiat 1. liuotuskierros

2MWL = pienet astiat 2. Liuotuskierros

MWB = isot mikroastiat

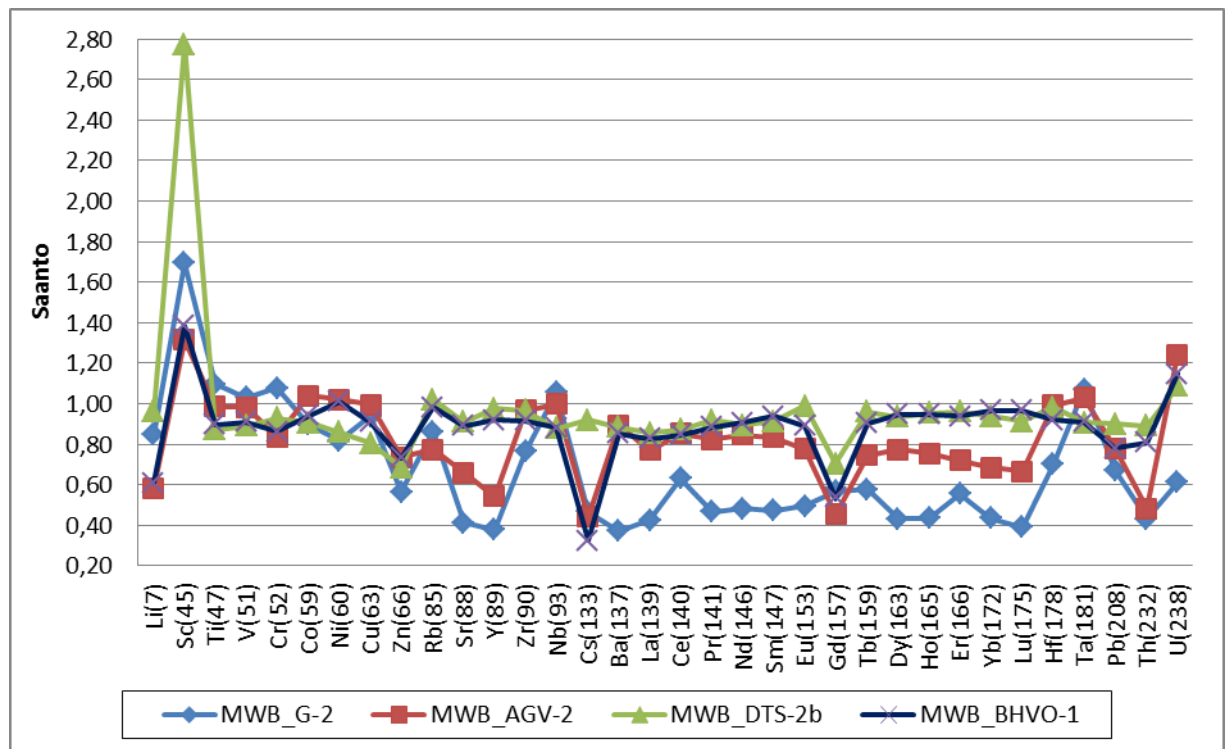
Savillex = vertailumenetelmä

## 8.1 Mikroaaltouunihajotus isoissa astioissa

Näytteiden saannot alkuaineiden funktiona kuvassa 21. Isojen astioiden liuotuksessa käytettiin suhteellisen paljon fluorivetyhappoa, joka saattaa vaikuttaa REE-alkuaineiden liukenevuuteen. Fluorivetyhapon muodostamat fluoridisuolat sitovat itseensä edellä mainittuja alkuaineita, ja jos suoloja ei saada kokonaan poistettua, voi tämä vaikuttaa joidenkin REE-alkuaineiden saantoihin. Gadoliniumin ja Cesiumin huono saanto voisi olla selitettävissä edellä mainitulla ilmiöllä. DTS-2b näytteen Cesiumpitoisuus on pieni suhteessa muihin, joten ilmiö on heikompi kyseisessä näytteessä.

Näytteiden kooditus

MWB = isot mikroastiat

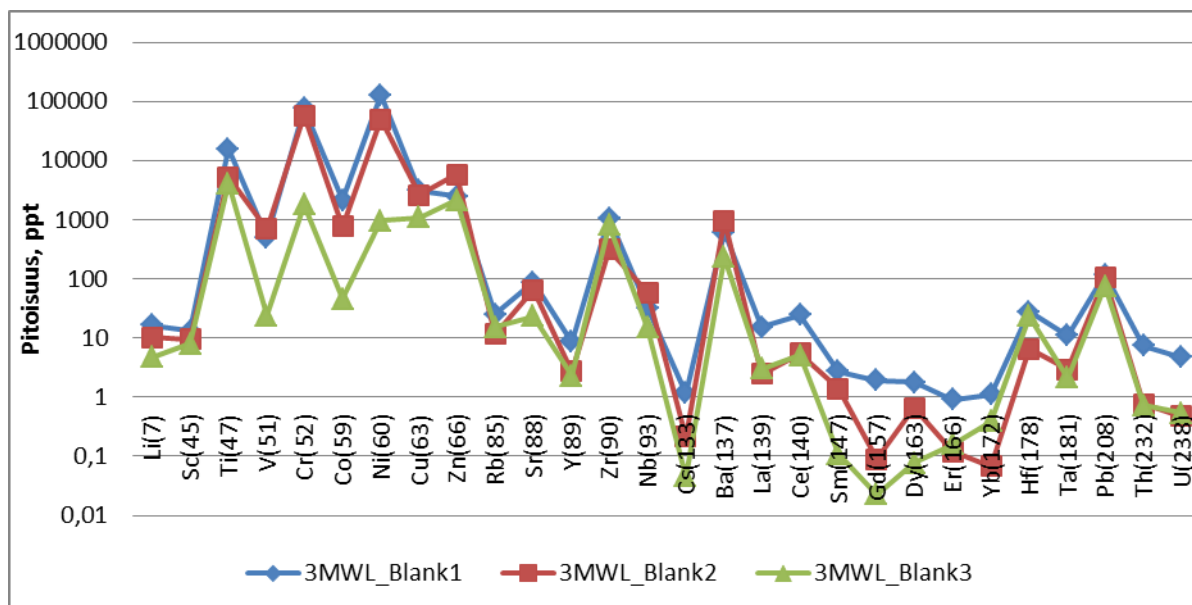


Kuva 21. Isojen mikroastioiden alkuaineiden saannot (ks. kaava 6)

Zirkoniumia sisältävän zirkonin tiedetään olevan vaikeasti liukeneva mineraali. Zirkoni sitoo itseensä myös REE- alkuaineita, ja tämä nähdään Zr-rikkaan G-2 näytteen huonoina REE- saantoina. AGV-2 näytteellä on myös verrattain korkea Zr-pitoisuus, joka vaikuttaa hieman tämän näytteen REE- saantoihin. Näillä näytteillä oli myös liukenemattomaa materiaalia. Kaikkien näytteiden kohdalla Sc on kontaminoitunut (ks. s. 31).

## 8.2 Mikroaaltouunihajotus pienissä astioissa

Ristikontaminaatiotestin tarkasteluun on otettu kolme eri blanknäytettä, jotka ovat rinnakkaismääritysten keskiarvo eri testiolosuhteista. Kuvassa 22 näytteet blank1 ja blank2 ovat olleet näytteiden kanssa samaan aikaan mikroaaltouunissa, ja blank3 ilman näytteitä.



Kuva 22. Ristikontaminaatiotestien tulokset

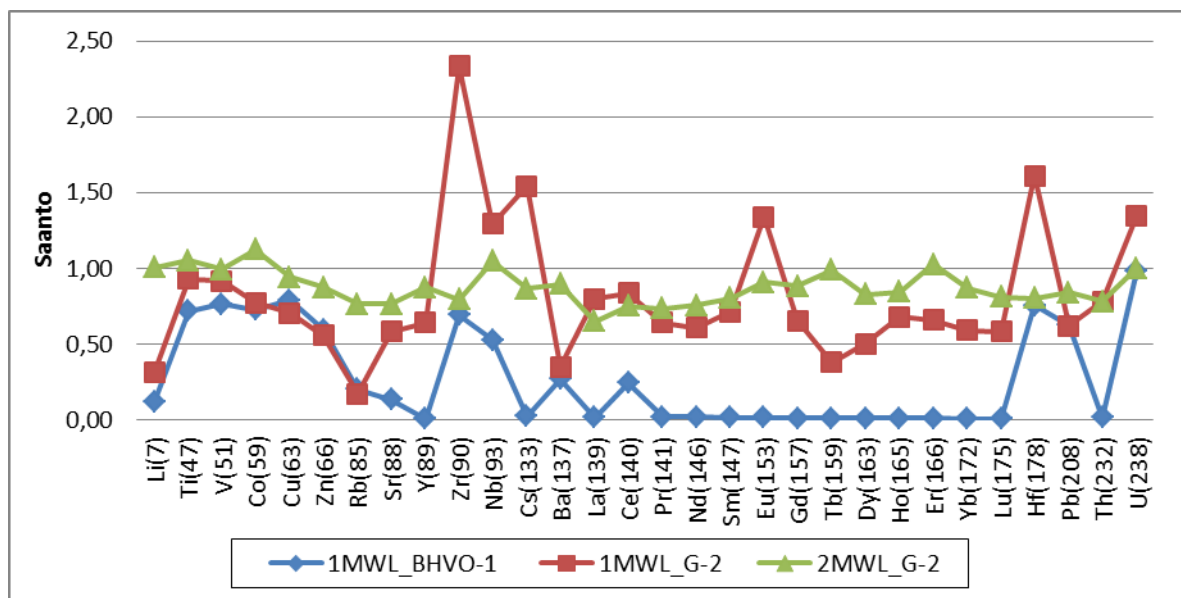
Kuvasta 22 nähdään näytteen blank3 pitoisuustason olevan alhaisempi muihin näytteisiin nähden. Tämän perusteella voidaan todeta, että pientä vuotoa näyteastioista on tapahtunut. Näytteiden blank2 ja blank3 pitoisuusero näytteeseen blank3 on kuitenkin niin pieni, että se ei häiritse määrittämiä pitoisuuksien ollessa tässä työssä käytettyjen näytteiden tasoa.

Pienten astioiden liuotus tapahtui kahdella eri happosuhteella  $\text{HF}/\text{HNO}_3$  1:2 ja 1:5. Pienten astioiden liukenevuuden tarkastelusta on poistettu Sc, Cr, Ni ja Ta, johtuen liian suurista saannoista. Nämä näytteet olivat todennäköisesti kontaminoituneet näiden alkuainesten osalta (ks. s. 31). Näytteen G-2 saannot (kuva 23) ovat selvästi paremmat verrattuna näytteeseen BHVO-1. Tämä saattaa selittyä mikroaaltouunin tehokkuuden riittämättömyydellä. Pienet astiat sijaitsevat mikroaaltouunissa 3 näytepaikkaisessa insertissä (kuva 13), joka sijoitetaan vettä sisältävään isoon mikroastiaan (kuva 12). Näytteen saamaan säteilyyn vaikuttaa näytelukumäärä insertissä eli mitä enemmän näytteitä, sitä pienempi tehokkuuden määrä per näyte. G-2 oli ainoana näytteenä insertissä, kun taas BHVO-1 näytteitä oli kaksi per insertti. Molemmissa näytteissä oli liukenematonta materiaalia.

### Näytteiden kooditus

1MWL = pienet asiat 1. liuotuskierros, HF/HNO<sub>3</sub> suhde 1:2

2MWL = pienet astiat 2. Liuotuskierros, HF/HNO<sub>3</sub> suhde 1:5



Kuva 23. Pienten mikroastioiden alkuaineiden saannot

Kuvasta 23 nähdään 1. ja 2. kierroksen G-2 näytteiden saantoerot. G-2 näytteen liukenevuuteen saattaa vaikuttaa fluorivetyhapon määrä näytteessä. Typpihapon ja fluorivetyhapon suhde 1. kierroksen näytteissä (1MWL) oli 1:2, kun taas 2. kierroksen näytteissä (2MWL) 1:5. 1. kierroksen G-2 näyte on kontaminoitunut Zr, Nb, Cs, Eu ja Hf osalta (ks. s. 31).

Alkuaineissa Cs, Tb ja Lu määrittämissä (liite 7) ei voida pitää luotettavana, johtuen blanknäytteen korkeammasta intensiteetistä suhteessa standardinäytteeseen.

### 8.3 Vertailumenetelmä

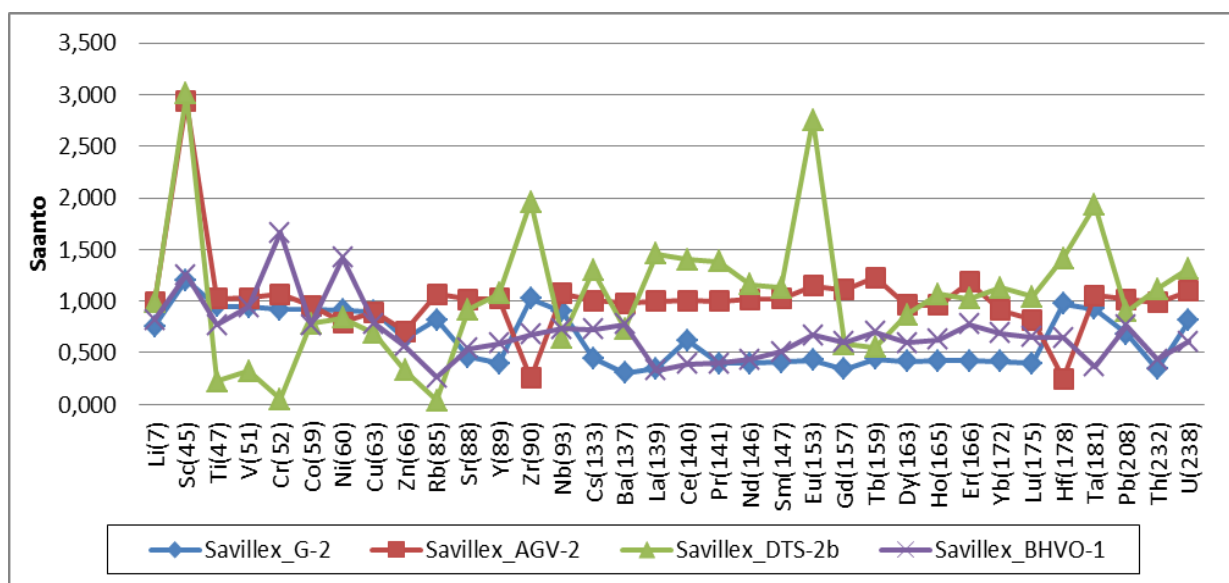
Kuvassa 24 saannot, jossa kivilajiltaan andesiittia oleva AGV-2 liukeni parhaiten ja duniittia oleva DTS-2b heikoiten. Näytteeseen DTS-2b jäi myös liukenematonta materiaalia. Näytteet G-2 ja BHVO-1 liukenivat kevyiden alkuaineiden osalta hyvin, kun taas REE-



alkuaineiden osalta heikosti. Näytteen DTS-2b Cr-intensiteti ylitti detektorin herkkyyssason, ja tulos jäi tästä syystä alhaiseksi. AGV-2 näyte oli kontaminoitunut Sc osalta ja DTS-2b Sc, Zr, Cs, La, Ce, Pr, Eu, Hf ja Ta osalta (ks. s. 31).

Näytteiden kooditus

Savillex = vertailumenetelmä



Kuva 24. Vertailumenetelmän alkuaineiden saannot

#### 8.4 Hajotusmenetelmien vertailu

Kuvassa 25 tarkastelussa kaikki menetelmät, johon on valittu näytteet G-2 ja BHVO-1. Tämä johtuen siitä, että pienissä astioissa liuotettiin ainoastaan nämä kyseiset näytteet.

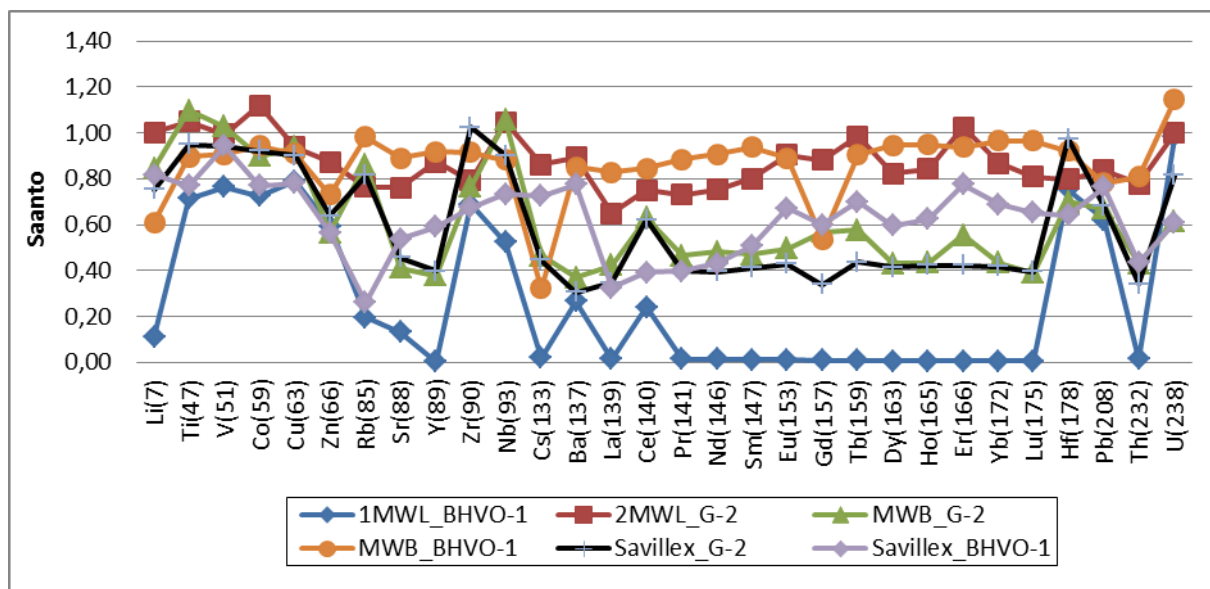
Näytteiden kooditus

1MWL = pienet asiat 1. liotuskierros, HF/HNO<sub>3</sub> suhde 1:2

2MWL = pienet asiat 1. liotuskierros, HF/HNO<sub>3</sub> suhde 1:5

MWB = isot mikroastiat

Savillex = vertailumenetelmä



Kuva 25. Hajotusmenetelmien alkuaineiden saannot, näytteet G-2 ja BHVO-1

BHVO-1 liukenee parhaiten isoissa mikroastioissa ja huonoiten pienissä astioissa. Tämä johtuen mikroaaltouunin tehokkuuden riittämättömyydestä pienissä astioissa (ks. kohta 8.2 s. 33-34). Vertailumenetelmän liotustehokkuus ei ole samaa luokkaa suhteessa isoihin mikroastioihin. Poikkeuksena Cs, joka näyttää liukenevan vertailumenetelmällä paremmin.

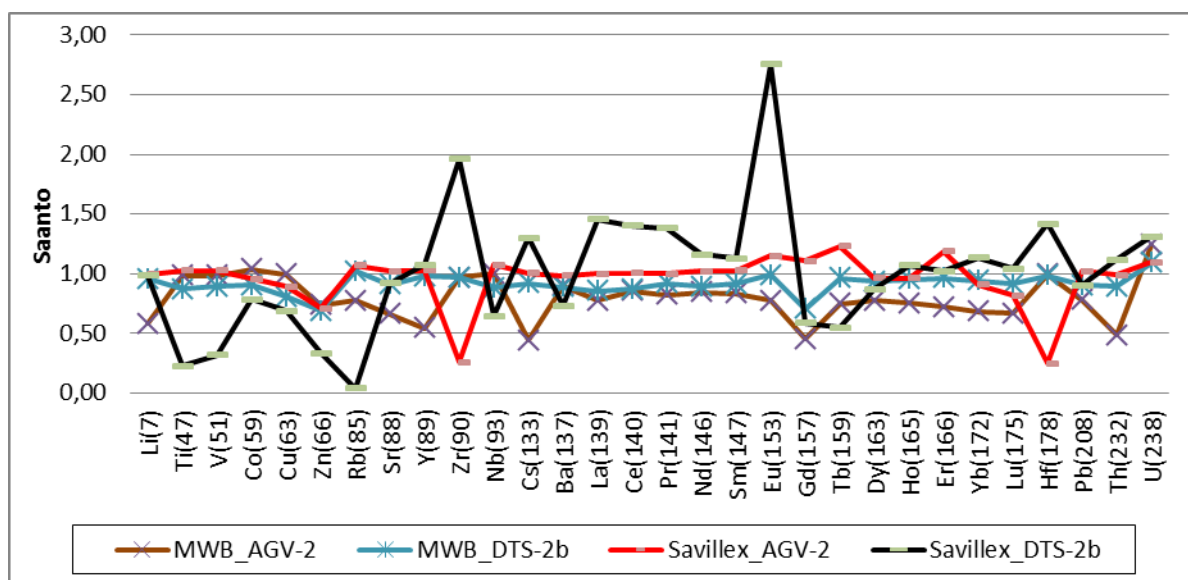
Näyte G-2 liukenee molemmissa mikroaaltomenetelmissä paremmin suhteessa vertailumenetelmään. Pienissä astioissa G-2 liukenee parhaiten, joka saattaa johtua oikeasta happosuhteesta ja pienemmästä alkupunnituksesta.

Kuvasta 26 nähdään näytteiden AGV-2 ja DTS-2b saannot vertailumenetelmässä sekä isoissa mikroastioissa.

Näytteiden kooditus

MWB = isot mikroastiat

Savillex = vertailumenetelmä



Kuva 26. Hajotusmenetelmien alkuaineiden saannot, näytteet AGV-2 ja DTS-2b

DTS-2b on kontaminoitunut Sc, Zr, Cs, La, Ce, Pr, Eu, Hf ja Ta osalta (ks. s. 31). Kontaminaatio monen alkuaineen kohdalla saattaa johtua näytteen verrattain pienistä pitoisuuksista, jolloin kontaminaatio-ongelmat tulevat herkemmin esille. Kevyiden alkuaineiden saannot ovat heikot vertailumenetelmässä. Voidaan todeta vertailumenetelmän antavan osalle alkuaineista paremmat saannot, mutta kokonaisuudessaan mikroaaltomenetelmän liuotustehokkuus on parempi.

Näyte AGV-2 liukenee huonommin mikromenetelmällä, joka saattaa johtua liiallisesta fluorivetyhapon määrästä. Tämä nähdään huonoina REE- alkuaineiden saantoina. Fluorivetyhapon muodostamat fluoridisuolat sitovat itseensä edellä mainittuja alkuaineita, ja jos suoloja ei saada kokonaan poistettua, voi tämä vaikuttaa joidenkin REE- alkuaineiden saantoihin.

Mahdollisia virhelähteitä voidaan mainita muutamia. Ei voida olla varmoja vertailumenetelmän toimivuudesta toistojen puutteen vuoksi. Laitteisto kalibroitiin vertailumenetelmällä liuotetuilla näytteillä, joten kalibroinnin luotettavuus tulee kyseenalaistaa. Kalibroin-

tiin käytetyt pitoisuudet saatiin GeoRem-sivustolta, joka jakaa geologisten näytemateriaalien alkuainepitoisuuksia. Kyseessä on tietokanta, johon eri geologiset laboratoriot voivat lisätä analyysituloksiaan. Osalle alkuaineista oli jaettu vain muutamien laboratorioden tuloksia, joten luotettavuus näiden alkuaineiden osalta on heikkoa. On myös epäily, että mikroastioihin olisi voinut jäädä muistijälkiä edellisellä kerralla liuotetuista näytteistä.

## 9 Johtopäätökset

Isojen ja pienten mikroastioiden menetelmällä optimin happosuhteen löytäminen parantaisi luultavasti saantoja. Näytepunnitus näyttäisi myös vaikuttavan liukenevuuteen. Pieni 50 mg alkupunnitus parantaa liukenevuutta osalla näytteistä, mutta toisaalta 100 mg punnitus parantaa näytteen edustavuutta. Pienten astioiden menetelmässä mikroaaltouunin tehokkuuden nosto lisäisi saantoja. Ristikontaminaatiotestin tulokset kertovat pientä vuotoa astiasta toiseen tapahtuneen, joka on otettava huomioon määritettäessä erittäin pieniä näytepitoisuuksia.

Mikroastioiden puhdistuksessa on otettava huomioon happopesumenetelmä. On suositeltavaa, että happopesu tehtäisiin mikroaaltouunissa laitevalmistajan ohjeistuksen mukaisesti.

Näyttäisi siltä, että ei voida suoraviivaisesti todeta yhden menetelmän soveltuvan kyseisille näytemateriaaleille. Osa alkuaineista liukenee paremmin vertailumenetelmällä ja osa mikroaaltomenetelmällä. Voidaan myös todeta, että eri näytteiden liuotustehokkuus on menetelmäriippuvaista, johon vaikuttaa geologisten näytteiden mineraalikoostumus. Mikroaaltomenetelmä vaikuttaa lupaavalta ja nopealta suhteessa vertailumenetelmään. Lisätestauksia kuitenkin tarvitaan tehtäväksi, jotta löydetään optimaaliset parametrit kehitettävälle menetelmälle.



## Lähteet

[1] M. Lehtinen, P. Nurmi, T. Rämö. 1998. Suomen Kallioperä. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy, 31-33

[2] Geologia.fi. Perusgeologiaa.

<<http://www.geologia.fi/index.php/2011-12-21-12-30-30>> Luettu 2.2.2015

[4] Summitpost.org

<<http://www.summitpost.org>> Luettu 10.3.2015

[5] The Bath Royal Literary and Scientific Institution. Dunite, an Olivine rich rock.

<<http://www.brlsi.org/museum-collections/online-museum/minerals/470>>

[6] U.S. Geological Survey.

<<http://crustal.usgs.gov/>> Luettu 25.2.2015

[7] University of Auckland. Geology rocks and minerals.

<[http://flexiblelearning.auckland.ac.nz/rocks\\_minerals/index.html](http://flexiblelearning.auckland.ac.nz/rocks_minerals/index.html)> Luettu 27.2.2015

[8] Z. Yu, P. Robinson, P. McGoldrick. 2001. An Evaluation of Methods for the Chemical Decomposition of Geological Materials for Trace Element Determination using ICP-MS. Geostandards Newsletter.

[9] The Physics of Microwave Ovens

< <http://tobyzerner.com/microwaves/> > Luettu 12.1.2015

[10] W. Zhang, Z. Hu, Y. Liu, L. Chen, H. Chen, M. Li, L. Zhoo, S. Hu, S. Gao. 2012 Reassessment of HF/HNO<sub>3</sub> Decomposition Capability in the High-Pressure Digestion of

Felsic Rocks for Multi-element Determination by ICP-MS. Geostandards and Geoanalytical Research.

[11] Theory of sample Preparation Using Acid Digestion, Pressure Digestion and Microwave Digestion (Microwave Decomposition). Berghof

[12] Geologien tutkimuskeskuksen tutkimuslaboratorion toimintakäsikirja.

[13] S. Jaarinen, J. Niiranen. 2005. Laboratorion analyysitekniikka.

[14] R. Thomas. 2002. A Beginner's Guide to ICP-MS. Spectroscopy Tutorial.

[15] Metropolia Oy Luentomateriaali Yhdistelmätekniikat kurssi

[16] How Microwave Ovens Work.

<[http://ffden-2.phys.uaf.edu/104\\_spring2004.web.dir/arts\\_mcnulty/howmicrowaveovenswork.htm](http://ffden-2.phys.uaf.edu/104_spring2004.web.dir/arts_mcnulty/howmicrowaveovenswork.htm)> Luettu 30.3.2015

[17] GeoRem. Geological and Environmental Reference Materials.

< <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>> Luettu 12.1.2015

[18] Whitman College. Chemistry Department.

<<https://www.whitman.edu/>> Luettu 10.2.2015

[19] Chemiasoft.

<<http://www.chemiasoft.com/>> Luettu 11.2.2015

[20] The University of Manchester. ICP-MS

<<http://www.seaes.manchester.ac.uk/our-research/facilities/geochemistry/equipmentandfacilities/icp-ms/>>

Luettu 1.4.2015

[21] K. Hytönen. 1999. Suomen mineraalit

[22] Ethos One PDF-dokumentti. Milestone Systems.

[23] AttoM Information and Specifications PDF-dokumentti. Nu Instruments.

[24] Milestone. Sub-Boiling.

<<http://www.milestonesci.com/duopur/how-duopur-works.html>> Luettu 17.3.2015

[25] Merck Millipore. Q-POD- laitteisto.

<[https://www.merckmillipore.com/FI/en/product/Q-POD-Element,MM\\_NF-C84730?bd=1#documentation](https://www.merckmillipore.com/FI/en/product/Q-POD-Element,MM_NF-C84730?bd=1#documentation)> Luettu 25.3.2015

[26] Geologian tutkimuskeskus.

<<http://www.gtk.fi>> Luettu 18.1.2016



## Kalibrointiarvot

Näitä kalibrointiarvoja käytettiin vertailumenetelmässä, isoissa mikroastioissa ja pienissä mikroastioissa liuotus nro. 1. Punaisella merkityjä arvoja ei ole käytetty kalibroinnissa.

Li(7)			Sc(45)			Ti(47)			V(51)		
Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.
DTS-2B	1220910432	1,91	DTS-2B	2442983527	3,02	DTS-2B	704324937	47	DTS-2B	6400180187	21,75
BHVO-1	1128978919	4,60	BHVO-1	8138964070	31,00	BHVO-1	914224359180	16300	BHVO-1	267522394841	318,00
G2	22580531004	35,09	G2	2452449566	3,75	G2	164298401349	2792	G2	30312444417	35,58
slope	1,56014E-09		slope	4,85254E-09	-8,4941	slope	1,78032E-08		slope	1,18974E-09	
				1,03741E-10	0,5297						
R2	0,997054298		R2	0,99954316	0,4821	R2	0,999946936		R2	0,999136556	
Cr(52)			Mn(55)			Fe(57)			Co(59)		
Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.
DTS-2B	830957412922	15179,33	DTS-2B	33626409873	830,00	DTS-2B	161403846254	54300	DTS-2B	118331375403	125,00
BHVO-1	269386014221	287,00	BHVO-1	1029555490	1316,99	BHVO-1	28391763	43363	BHVO-1	45176991645	45,00
G2	7970975067	8,04	G2	-15041087516	243,00	G2	-263536456690	18565	G2	4202360579	4,51
slope	1,06534E-09	0	slope	2,4683E-08		slope	3,36423E-07		slope	1,04872E-09	
	1,67703E-12	#N/A									
R2	0,999997522	0,45196	R2	-1,61557E-08		R2	-7,04447E-08		R2	0,999668336	
Ni(60)			Cu(63)			Zn(66)			Rb(85)		
Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.
DTS-2B	724140679298	3510,0	DTS-2B	1168511390	3,17	DTS-2B	3043921598	47,60	DTS-2B	20847472	1,02
BHVO-1	28129795870	118,0	BHVO-1	64100137407	137,00	BHVO-1	9750282861	106,00	BHVO-1	5175275899	9,19
G2	697310657	4,0	G2	4319747303	10,75	G2	7534871727	86,03	G2	92215985567	169,28
slope	4,84614E-09		slope	2,13906E-09		slope	8,68602E-09	21,02	slope	1,8355E-09	
							1,12978E-10	0,828			
R2	0,999988304		R2	0,999981899		R2	0,999830849	0,546	R2	0,999977602	
Sr(88)			Y(89)			Zr(90)			Nb(93)		
Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.
DTS-2B	539545051	0,54	DTS-2B	39075709	0,04	G2	33901769648	315,31	DTS-2B	14946670	0,02
BHVO-1	349234419580	396,00	BHVO-1	22312835991	26,00	DTS-2B	208583720	0,15	BHVO-1	13722207953	18,60
G2	475691294105	478,94	G2	8775777832	9,67	BHVO-1	72707058089	174,00	G2	9426784679	12,06
slope	1,05134E-09		slope	1,15672E-09		slope	2,39315E-09	0	slope	1,33114E-09	
							4,80246E-12	#N/A			
R2	0,995307745		R2	0,999709424		R2	0,999995973	0,349	R2	0,999083744	
Cs(133)			Ba(137)			La(139)			Ce(140)		
Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.
DTS-2B	1362543	0,00	DTS-2B	1374440596	13,60	DTS-2B	14714298	0,01	DTS-2B	27365756	0,02
BHVO-1	23931393	0,10	BHVO-1	14345084823	133,00	BHVO-1	12299381774	15,50	BHVO-1	31233504372	38,10
G2	1230958864	1,35	G2	233759564892	1896,63	G2	76148132280	87,29	G2	143960412189	161,47
slope	1,10086E-09		slope	8,11798E-09		slope	1,14927E-09		slope	1,12603E-09	
R2	0,998731453		R2	0,999975734		R2	0,999868399		R2	0,999800282	

## Kalibrointiartvot

Näitä kalibrointiartvoja käytettiin vertailumenetelmässä, isoissa mikroastioissa ja pienissä mikroastioissa liutus nro. 1. Punaisella merkityjä arvoja ei ole käytetty kalibroinnissa.

Pr(141)			Nd(146)			Sm(147)			Eu(153)		
Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.
DTS-2B	4489637	0,00	DTS-2B	3637295	0,01	DTS-2B	767018	0,00	DTS-2B	2840711	0,00
BHVO-1	6213186527	5,42	BHVO-1	5605071602	24,70	BHVO-1	1260216539	6,12	BHVO-1	1655124723	2,09
G2	20105590401	16,72	G2	12453901157	53,01	G2	1492937815	7,11	G2	1300788511	1,42
slope	8,35049E-10		slope	4,28175E-09		slope	4,80232E-09		slope	1,1961E-09	
R2	0,999858756		R2	0,999832106		R2	0,999867832		R2	0,993189845	
Gd(157)			Tb(159)			Dy(163)			Ho(165)		
Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.
BHVO-1	1719937468	6,33	DTS-2B	1145253	0,00	DTS-2B	1899592	0,01	DTS-2B	1850055	0,00
DTS-2B	1304981	0,00	BHVO-1	1373689647	0,96	BHVO-1	1841819209	5,31	BHVO-1	1340990239	0,98
G2	2152630428	4,33	G2	864922771	0,49	G2	730458652	2,26	G2	467917325	0,37
slope	2,00937E-09	0	slope	6,61373E-10		slope	2,91183E-09		slope	7,36466E-10	
	9,74534E-13	#N/A									
R2	0,999999765	0,0021	R2	0,990693237		R2	0,999443874		R2	0,999601876	
Er(166)			Yb(172)			Lu(175)			Hf(178)		
Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.
DTS-2B	2985342	0,00	DTS-2B	3333816	0,01	DTS-2B	3636842	0,00	G2	530468453	7,62
BHVO-1	1217454514	2,55	BHVO-1	668127899	2,00	BHVO-1	359279783	0,27	DTS-2B	2893220	0,01
G2	497634510	0,91	G2	205984706	0,72	G2	104438566	0,10	BHVO-1	1285313088	4,46
slope	2,05731E-09		slope	3,03539E-09		slope	7,67778E-10		slope	3,46996E-09	0
										3,49282E-12	#N/A
R2	0,998365643		R2	0,998424674		R2	0,995724134		R2	0,999998987	0,004
Ta(181)			Pb(208)			Th(232)			U(238)		
Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.
DTS-2B	6217151	0,00	DTS-2B	2120837766	4,02	DTS-2B	3686380	0,00	DTS-2B	2817848	0,00
BHVO-1	1227596962	1,21	BHVO-1	1028171115	2,40	BHVO-1	803757747	1,23	BHVO-1	468840664	0,41
G2	849905085	0,81	G2	15621328926	30,01	G2	19164393268	24,46	G2	1884956125	2,06
slope	9,75788E-10		slope	1,92231E-09		slope	1,27668E-09		slope	1,07761E-09	
R2	0,999752491		R2	0,999888094		R2	0,999970901		R2	0,998669508	

## Kalibrointi-arvot

Näitä kalibrointi-arvoja käytettiin pienissä mikroastioissa liuotus nro. 2. Punaisella merkityjä arvoja ei ole käytetty kalibroinnissa.

Li(7)			Sc(45)			Ti(47)			V(51)		
Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.
DTS-2B	1000335733	1,91	DTS-2B	2500210336	3,02	DTS-2B	596565230	47	DTS-2B	3986673719	21,75
BHVO-1	941240928	4,60	BHVO-1	7732412794	31,00	BHVO-1	776690939875	16300	BHVO-1	207356569339	318,00
G2	17107888347	35,09	G2	2554585145	3,75	G2	144501207048	2792	G2	24455736932	35,58
slope	2,05896E-09		slope	3,53919E-09		slope	2,09308E-08		slope	1,53394E-09	
R2	0,997096173		R2	0,999905208		R2	0,999859644		R2	0,998741991	
Cr(52)			Mn(55)			Fe(57)			Co(59)		
Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.
DTS-2B	812019622970	15179,33	BHVO-1	6602638911	1316,99	BHVO-1	540978876	43363	DTS-2B	74673844430	125,00
BHVO-1	213553026119	287,00	DTS-2B	575239943675	830,00	DTS-2B	722483754745	54300	BHVO-1	33781336420	45,00
G2	7205706183	8,04	G2	210295620242	243,00	G2	295502374506	18565	G2	3228027634	4,51
slope	1,34367E-09	0	slope	1,409E-09	0	slope	7,33899E-08	0	slope	1,61553E-09	
	7,68935E-12	#N/A		9,26679E-11	#N/A		4,3214E-09	#N/A			
R2	0,999967252	1,64302	R2	0,995693121	56,757	R2	0,9965448	3373	R2	0,994620445	
Ni(60)			Cu(63)			Zn(66)			Rb(85)		
Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.
DTS-2B	467221618239	3510,0	DTS-2B	858692280	3,17	DTS-2B	1966480348	47,60	DTS-2B	16384602	1,02
BHVO-1	20917868670	118,0	BHVO-1	50036722995	137,00	BHVO-1	9221063768	106,00	BHVO-1	3904511883	9,19
G2	450402759	4,0	G2	3513500633	10,75	G2	7348318109	86,03	G2	69362398470	169,28
slope	7,50875E-09		slope	2,73984E-09		slope	1,19193E-08		slope	2,44023E-09	
R2	0,99994817		R2	0,999996986		R2	0,995781533		R2	0,999976608	
Sr(88)			Y(89)			Zr(90)			Nb(93)		
Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.
DTS-2B	349059188	0,54	DTS-2B	28353466	0,04	G2	25339981838	315,31	DTS-2B	9895766	0,02
BHVO-1	250602768593	396,00	BHVO-1	15627253978	26,00	DTS-2B	199633111	0,15	BHVO-1	10920858195	18,60
G2	349391866006	478,94	G2	6409609215	9,67	BHVO-1	50885011109	174,00	G2	7897734937	12,06
slope	1,44192E-09		slope	1,64137E-09		slope	3,41943E-09		slope	1,64279E-09	
R2	0,993374674		R2	0,999062625		R2	1		R2	0,996598895	
Cs(133)			Ba(137)			La(139)			Ce(140)		
Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.
DTS-2B	1093650	0,00	DTS-2B	1047984382	13,60	DTS-2B	9054455	0,01	DTS-2B	17499410	0,02
BHVO-1	18130409	0,10	BHVO-1	10767444275	133,00	BHVO-1	8957902837	15,50	BHVO-1	22459114351	38,10
G2	997918008	1,35	G2	177513108259	1896,63	G2	58046855463	87,29	G2	108722917442	161,47
slope	1,35788E-09		slope	1,06906E-08		slope	1,50913E-09		slope	1,49378E-09	
R2	0,998674753		R2	0,999970818		R2	0,99972666		R2	0,999526923	

## Kalibrointi-arvot

Näitä kalibrointi-arvoja käytettiin pienissä mikroastioissa liuotus nro. 2. Punaisella merkityjä arvoja ei ole käytetty kalibroinnissa.

Pr(141)			Nd(146)			Sm(147)			Eu(153)		
Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.
DTS-2B	2860358	0,00	DTS-2B	2460713	0,01	DTS-2B	525793	0,00	DTS-2B	1545832	0,00
BHVO-1	4548773117	5,42	BHVO-1	4070426295	24,70	BHVO-1	914328863	6,12	BHVO-1	1193619034	2,09
G2	15271074122	16,72	G2	9416152107	53,01	G2	1129664804	7,11	G2	940356264	1,42
slope	1,10261E-09		slope	5,69866E-09		slope	6,45317E-09		slope	1,65689E-09	
R2	0,999578489		R2	0,999249287		R2	0,998680295		R2	0,992945595	
Gd(157)			Tb(159)			Dy(163)			Ho(165)		
Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.
BHVO-1	1216255337	6,33	DTS-2B	673015	0,00	DTS-2B	1272420	0,01	DTS-2B	1177777	0,00
DTS-2B	893849	0,00	BHVO-1	974728458	0,96	BHVO-1	1316585611	5,31	BHVO-1	948872847	0,98
G2	1516610936	4,33	G2	611830034	0,49	G2	542416463	2,26	G2	343774527	0,37
slope	2,85204E-09		slope	9,33008E-10		slope	4,05272E-09		slope	1,03662E-09	
R2	1		R2	0,990981671		R2	0,999876194		R2	0,999914326	
Er(166)			Yb(172)			Lu(175)			Hf(178)		
Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.
DTS-2B	1756150	0,00	DTS-2B	2681588	0,01	DTS-2B	2260911	0,00	DTS-2B	6081283	0,01
BHVO-1	852732590	2,55	BHVO-1	465186410	2,00	BHVO-1	245924366	0,27	BHVO-1	892375927	4,46
G2	354092523	0,91	G2	150520925	0,72	G2	73041907	0,10	G2	398445713	7,62
slope	2,92976E-09		slope	4,34279E-09		slope	1,12023E-09		slope	4,9977E-09	
R2	0,99789587		R2	0,999208181		R2	0,996404025		R2	1	
Ta(181)			Pb(208)			Th(232)			U(238)		
Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.	Std	Intensities	Conc.
DTS-2B	29603592	0,00	DTS-2B	1381652381	4,02	DTS-2B	4395716	0,00	DTS-2B	1672023	0,00
BHVO-1	847232031	1,21	BHVO-1	779532951	2,40	BHVO-1	554234005	1,23	BHVO-1	320165243	0,41
G2	636174068	0,81	G2	12264047251	30,01	G2	14187714153	24,46	G2	1391623199	2,06
slope	1,37232E-09		slope	2,39693E-09	0,6175	slope	1,72465E-09		slope	1,46681E-09	
				1,36879E-11	0,0977						
R2	0,996976871		R2	0,99996739	0,1251	R2	0,999946732		R2	0,999486293	

## Näytetulokset

Konsentraatiot ppm.

MWB = mikroaaltouunihajotus isoissa astioissa

Savillex = vertailumenetelmä

1MWL = mikroaaltouunihajotus pienissä astioissa, 1. kierros

2MWL = mikroaaltouunihajotus pienissä astioissa, 2. kierros

	Li(7)	Sc(45)	Ti(47)	V(51)	Cr(52)	Co(59)	Ni(60)	Cu(63)	Zn(66)
MWB_G-2	29,670	6,346	3060,448	36,584	8,670	4,054	3,247	10,089	48,579
MWB_AGV-2	8,295	15,647	5974,154	114,743	14,699	14,729	18,224	47,804	54,960
MWB_DTS-2b	0,587	6,468	43,339	19,923	<0,004	96,236	3028,699	2,219	26,423
MWB_BHVO-1	2,678	40,747	16056,935	312,184	239,990	46,722	120,221	136,388	77,794
Savillex_G-2	34,859	10,984	2860,229	36,525	8,570	4,312	3,138	9,607	60,785
Savillex_AGV-2	10,544	36,070	5480,247	108,746	14,860	14,477	17,202	42,718	58,938
Savillex_DTS-2b	1,879	9,088	10,505	6,945	781,467	97,811	2937,968	2,178	15,742
Savillex_BHVO-1	2,804	42,921	14608,043	288,784	247,722	42,404	119,184	124,787	77,531
1MWL_G-2	28,648	4,705	2147,310	33,520	13,365	3,470	5,625	8,397	48,640
1MWL_BHVO-1 a	0,537	6,477	11188,491	237,493	108,237	32,029	92,622	106,016	61,040
1MWL_BHVO-1 b	0,510	6,343	12140,312	248,260	98,861	33,229	93,972	110,065	64,738
2MWL_G-2 a	36,412	31,238	2908,370	35,861	34,178	5,066	11,480	10,537	76,608
2MWL_G-2 b	35,923	29,046	3056,516	36,782	154,152	5,282	35,945	10,499	74,467
2MWL_G-2 c	33,122	26,721	2833,788	33,308	92,609	4,823	21,332	9,248	74,262

	Rb(85)	Sr(88)	Y(89)	Zr(90)	Nb(93)	Cs(133)	Ba(137)	La(139)	Ce(140)
MWB_G-2	145,915	197,255	3,649	241,253	12,728	0,631	704,377	36,961	101,636
MWB_AGV-2	54,091	301,497	7,584	235,420	13,060	0,533	344,496	13,192	42,642
MWB_DTS-2b	0,173	0,313	0,023	0,350	0,025	0,001	4,714	0,009	0,020
MWB_BHVO-1	7,097	261,320	14,092	168,109	18,556	0,044	119,031	11,952	32,515
Savillex_G-2	181,045	487,450	9,898	80,982	12,960	1,359	1862,803	87,001	162,533
Savillex_AGV-2	67,682	600,018	18,524	222,311	12,735	1,102	998,512	32,396	59,707
Savillex_DTS-2b	0,036	0,495	0,038	0,294	0,012	0,001	9,939	0,016	0,033
Savillex_BHVO-1	9,036	353,117	23,855	159,296	16,402	0,033	113,185	12,830	32,242
1MWL_G-2	44,295	257,841	5,705	213,173	8,861	0,983	1473,763	28,412	63,495
1MWL_BHVO-1 a	1,824	53,487	0,119	123,658	8,611	0,002	38,056	0,256	10,028
1MWL_BHVO-1 b	1,793	50,507	0,116	115,947	10,925	0,002	32,933	0,178	8,313
2MWL_G-2 a	164,171	395,180	8,800	278,080	12,595	1,238	1735,999	61,307	122,681
2MWL_G-2 b	129,843	354,409	7,899	245,417	13,065	1,214	1636,196	55,799	116,493
2MWL_G-2 c	93,675	343,155	8,657	226,427	12,248	1,050	1710,487	52,930	124,509

## Näytetulokset

	Pr(141)	Nd(146)	Sm(147)	Eu(153)	Gd(157)	Tb(159)	Dy(163)	Ho(165)	Er(166)
MWB_G-2	7,799	25,534	3,356	0,702	2,457	0,283	0,976	0,159	0,506
MWB_AGV-2	3,124	12,092	2,256	0,656	1,531	0,280	1,437	0,275	0,764
MWB_DTS-2b	0,002	0,009	0,002	0,002	0,003	0,000	0,003	0,001	0,003
MWB_BHVO-1	4,465	20,866	5,107	1,621	2,864	0,716	4,102	0,738	1,834
Savillex_G-2	16,656	54,040	7,285	1,627	4,792	0,602	2,171	0,353	1,083
Savillex_AGV-2	7,212	27,259	5,009	1,511	3,184	0,615	3,239	0,620	1,739
Savillex_DTS-2b	0,004	0,017	0,003	0,003	0,003	0,001	0,005	0,001	0,005
Savillex_BHVO-1	4,799	22,407	5,737	1,859	3,400	0,868	5,024	0,929	2,392
1MWL_G-2	6,674	22,925	3,613	0,951	2,588	0,344	1,350	0,229	0,708
1MWL_BHVO-1 a	0,102	0,432	0,080	0,030	0,062	0,009	0,040	0,007	0,018
1MWL_BHVO-1 b	0,075	0,320	0,067	0,026	0,050	0,008	0,039	0,006	0,016
2MWL_G-2 a	12,896	41,939	5,922	1,377	4,334	0,524	1,933	0,320	1,013
2MWL_G-2 b	11,892	38,635	5,483	1,197	3,557	0,453	1,761	0,291	0,884
2MWL_G-2 c	11,918	39,217	5,709	1,270	3,537	0,474	1,899	0,314	0,912

	Yb(172)	Lu(175)	Hf(178)	Ta(181)	Pb(208)	Th(232)	U(238)
MWB_G-2	0,312	0,039	5,339	0,869	20,117	10,539	1,259
MWB_AGV-2	0,675	0,098	4,874	0,802	8,968	2,091	1,516
MWB_DTS-2b	0,005	0,001	0,009	0,019	2,491	0,002	0,002
MWB_BHVO-1	1,366	0,180	4,422	1,247	1,873	0,594	0,508
Savillex_G-2	0,652	0,082	1,883	0,857	30,582	24,168	2,256
Savillex_AGV-2	1,520	0,226	4,915	0,790	11,876	5,426	2,024
Savillex_DTS-2b	0,010	0,002	0,008	0,002	3,619	0,003	0,002
Savillex_BHVO-1	1,930	0,260	4,103	1,098	1,874	0,995	0,469
1MWL_G-2	0,494	0,065	4,892	0,299	22,918	10,639	1,254
1MWL_BHVO-1 a	0,012	0,002	3,363	0,514	1,416	0,021	0,381
1MWL_BHVO-1 b	0,011	0,002	3,346	0,649	1,568	0,014	0,422
2MWL_G-2 a	0,665	0,087	6,785	0,947	26,673	19,928	1,965
2MWL_G-2 b	0,588	0,077	5,889	0,883	25,336	18,421	2,209
2MWL_G-2 c	0,615	0,080	5,564	0,838	23,388	18,736	1,985

**Mikroaaltouunihajotus isoissa astioissa, määrittys- ja toteamisrajat**

Laskennassa käytetyt mittaustulokset.

MWB\_Blank = blanknäyte

MWB\_BHVO-1 = standardinäyte

	Li(7)	Sc(45)	Ti(47)	V(51)	Cr(52)	Co(59)	Ni(60)	Cu(63)	Zn(66)
cps									
MWB_Blank1	40139	23828	897877	163305	3122947	239356	286896	144484	729570
MWB_Blank2	7365	15856	26594	19205	708047	173746	104469	54674	33075
MWB_Blank3	10257	17712	170225	25277	882082	62390	97517	277466	103811
MWB_Blank4	13731	22707	532266	25837	1497166	98985	163626	73011	123060
MWB_Blank5	12578	22883	359517	52054	1705217	101135	202871	138721	59754
MWB_Blank6	13775	20238	804342	45477	2308555	201109	539059	914280	788825
MWB_Blank7	15419	22795	1023378	57679	3139896	306393	996593	1294584	961635
MWB_Blank8	19741	22283	946505	37788	2663109	290767	702833	1262481	2212087
MWB_BHVO-1 a_1	319723	1867960	170167490	48348728	40169658	8104524	4305006	11147237	1635666
MWB_BHVO-1 a_2	267753	1270527	159114520	44444475	37441045	7595809	3930540	10674340	1539209
MWB_BHVO-1 b_1	255309	1372539	176298048	49571259	43424237	8115029	4622555	11348048	1634602
MWB_BHVO-1 b_2	320470	1738781	155921087	44265399	39358460	7343907	4063012	10215591	1520195
ppm									
MWB_BHVO-1 a_1	2,842	47,140	15949,872	311,166	231,577	46,777	117,652	134,787	77,798
MWB_BHVO-1 a_2	2,650	35,724	16632,954	319,847	241,105	48,982	120,148	144,234	81,464
MWB_BHVO-1 b_1	2,223	33,947	16225,317	314,871	246,623	46,158	124,800	135,308	76,031
MWB_BHVO-1 b_2	2,998	46,177	15419,610	302,853	240,658	44,971	118,286	131,227	75,889

	Rb(85)	Sr(88)	Y(89)	Zr(90)	Nb(93)	Cs(133)	Ba(137)	La(139)	Ce(140)
cps									
MWB_Blank1	25437	219662	23616	1371694	17076	1228	34973	5892	15339
MWB_Blank2	1364	5728	400	20170	612	96	11566	264	608
MWB_Blank3	4036	35626	1020	69700	3068	160	6425	1988	3600
MWB_Blank4	4372	26290	42962	248643	76774	296	14219	3128	6817
MWB_Blank5	4844	25397	2924	238784	7009	276	12830	2384	5016
MWB_Blank6	8309	55299	5596	784058	22511	388	108396	3320	6817
MWB_Blank7	14147	193201	6689	345277	17820	568	171181	4600	10249
MWB_Blank8	10830	139412	5532	242191	13975	372	153871	6065	12862
MWB_BHVO-1 a_1	764733	48958734	2538134	13762903	2650426	8159	2881565	2163391	5775474
MWB_BHVO-1 a_2	635630	40065599	1871342	12112692	2397980	6265	2653613	1768813	5124216
MWB_BHVO-1 b_1	630654	44652757	2186545	13354444	2683002	6197	2809433	2040936	5628046
MWB_BHVO-1 b_2	751813	46542673	2257233	11883017	2343911	8411	2637728	1796776	4874500
ppm									
MWB_BHVO-1 a_1	7,538	274,597	15,597	173,355	18,687	0,048	120,473	12,701	33,467
MWB_BHVO-1 a_2	6,976	250,331	12,843	171,188	18,980	0,041	123,749	11,691	33,416
MWB_BHVO-1 b_1	6,086	245,464	13,230	167,155	18,808	0,036	115,398	11,984	32,595
MWB_BHVO-1 b_2	7,790	274,889	14,697	160,739	17,748	0,053	116,504	11,431	30,584

**Mikroaaltouunihajotus isoissa astioissa, määrittys- ja toteamisrajat**

	Pr(141)	Nd(146)	Sm(147)	Eu(153)	Gd(157)	Tb(159)	Dy(163)	Ho(165)	Er(166)
<b>cps</b>									
MWB_Blank1	2656	2392	636	580	1020	1176	1428	1560	1700
MWB_Blank2	104	64	20	40	24	72	36	68	28
MWB_Blank3	680	508	96	100	184	88	108	140	112
MWB_Blank4	1168	972	204	2708	328	368	264	296	248
MWB_Blank5	848	708	180	228	336	348	272	260	240
MWB_Blank6	1084	812	176	520	384	328	380	404	456
MWB_Blank7	1532	1196	268	604	404	276	456	436	528
MWB_Blank8	1976	1392	316	676	740	424	456	352	420
MWB_BHVO-1 a_1	1091788	970559	212523	270318	277313	218450	290410	206043	183446
MWB_BHVO-1 a_2	949429	860845	189572	240713	262251	194983	251011	177599	159102
MWB_BHVO-1 b_1	1028422	912440	195405	248492	253672	198275	257749	181922	161760
MWB_BHVO-1 b_2	933920	847283	184915	235543	259068	190326	244084	171795	156571
<b>ppm</b>									
MWB_BHVO-1 a_1	4,672	21,661	5,338	1,696	2,937	0,752	4,380	0,790	1,955
MWB_BHVO-1 a_2	4,552	21,502	5,320	1,687	3,075	0,749	4,241	0,763	1,897
MWB_BHVO-1 b_1	4,361	20,136	4,838	1,535	2,602	0,671	3,851	0,692	1,704
MWB_BHVO-1 b_2	4,274	20,163	4,931	1,566	2,841	0,692	3,936	0,705	1,778

	Yb(172)	Lu(175)	Hf(178)	Ta(181)	Pb(208)	Th(232)	U(238)
<b>cps</b>							
MWB_Blank1	1784	1408	28812	903433	122690	4544	2696
MWB_Blank2	8	36	452	1016	63837	572	108
MWB_Blank3	96	64	1364	4324	40735	1308	236
MWB_Blank4	220	240	4936	3432	75287	13026	804
MWB_Blank5	224	244	4812	11298	81649	3700	632
MWB_Blank6	384	324	14823	80537	240978	6589	1144
MWB_Blank7	384	324	6941	12659	221747	7745	1092
MWB_Blank8	336	172	5200	5648	209179	4376	1048
MWB_BHVO-1 a_1	93256	48843	258382	256734	194850	101038	95091
MWB_BHVO-1 a_2	78466	40536	228086	228996	178905	71758	85003
MWB_BHVO-1 b_1	77767	41388	249966	249256	180559	88594	92375
MWB_BHVO-1 b_2	79827	41120	220658	218843	166333	88069	80990
<b>ppm</b>							
MWB_BHVO-1 a_1	1,489	0,196	4,536	1,280	1,940	0,655	0,523
MWB_BHVO-1 a_2	1,400	0,182	4,518	1,285	1,996	0,524	0,525
MWB_BHVO-1 b_1	1,224	0,165	4,409	1,242	1,783	0,575	0,505
MWB_BHVO-1 b_2	1,352	0,177	4,227	1,181	1,774	0,621	0,479



**Mikroaaltouunihajotus isoissa astioissa, määrittämis- ja toteamiserajat**

Lasketut määrittämis- ja toteamiserajat ppm.

	<b>LOD</b>	<b>LOQ</b>
<b>Li(7)</b>	0,000059	0,000197
<b>Sc(45)</b>	0,000045	0,000150
<b>Ti(47)</b>	0,021941	0,073137
<b>V(51)</b>	0,000185	0,000617
<b>Cr(52)</b>	0,003567	0,011891
<b>Co(59)</b>	0,000334	0,001114
<b>Ni(60)</b>	0,006093	0,020311
<b>Cu(63)</b>	0,004264	0,014213
<b>Zn(66)</b>	0,035914	0,119714
<b>Rb(85)</b>	0,000048	0,000159
<b>Sr(88)</b>	0,000290	0,000967
<b>Y(89)</b>	0,000056	0,000188
<b>Zr(90)</b>	0,003639	0,012131
<b>Nb(93)</b>	0,000107	0,000356
<b>Cs(133)</b>	0,000001	0,000005
<b>Ba(137)</b>	0,001825	0,006085
<b>La(139)</b>	0,000007	0,000024
<b>Ce(140)</b>	0,000018	0,000059
<b>Pr(141)</b>	0,000002	0,000007
<b>Nd(146)</b>	0,000010	0,000032
<b>Sm(147)</b>	0,000003	0,000010
<b>Eu(153)</b>	0,000003	0,000011
<b>Gd(157)</b>	0,000002	0,000007
<b>Tb(159)</b>	0,000001	0,000002
<b>Dy(163)</b>	0,000004	0,000014
<b>Ho(165)</b>	0,000001	0,000004
<b>Er(166)</b>	0,000003	0,000012
<b>Yb(172)</b>	0,000006	0,000019
<b>Lu(175)</b>	0,000001	0,000004
<b>Hf(178)</b>	0,000106	0,000354
<b>Ta(181)</b>	0,002106	0,007019
<b>Pb(208)</b>	0,001846	0,006155
<b>Th(232)</b>	0,000017	0,000057
<b>U(238)</b>	0,000003	0,000009

**Mikroaaltouunihajotus isoissa astioissa, toistettavuus**

Laskennassa käytetyt mittaustulokset ppm.

	Li(7)	Sc(45)	Ti(47)	V(51)	Cr(52)	Co(59)	Ni(60)	Cu(63)	Zn(66)
MWB_G-2 a_1	29,860	6,612	3193,560	37,964	8,959	4,258	3,380	10,452	50,583
MWB_G-2 a_2	28,833	6,625	3215,435	37,794	8,918	4,161	3,300	10,184	51,315
MWB_G-2 b_1	29,868	5,936	2940,966	35,463	8,448	3,917	3,160	9,917	45,906
MWB_G-2 b_2	30,120	6,213	2891,832	35,114	8,352	3,881	3,148	9,802	46,514
MWB_AGV-2 a_1	7,149	15,371	4959,762	94,510	11,985	11,968	14,986	38,901	45,105
MWB_AGV-2 a_2	9,374	17,637	6524,088	124,768	16,151	15,840	20,062	52,432	59,674
MWB_AGV-2 b_1	8,669	17,311	6357,907	121,467	15,457	15,764	19,081	49,991	59,131
MWB_AGV-2 b_2	7,989	12,269	6054,857	118,226	15,202	15,343	18,767	49,893	55,932
MWB_DTS-2b a_1	0,626	6,877	45,234	20,505	-0,001	102,125	3235,206	2,306	28,701
MWB_DTS-2b a_2	0,517	5,690	40,183	18,831	-0,001	92,893	2935,333	2,135	25,048
MWB_DTS-2b b_1	0,608	6,666	43,165	19,951	-0,001	94,361	2948,951	2,207	25,440
MWB_DTS-2b b_2	0,596	6,640	44,775	20,405	-0,001	95,566	2995,307	2,226	26,504
MWB_BHVO-1 a_1	2,842	47,140	15949,869	311,166	231,576	46,777	117,652	134,787	77,797
MWB_BHVO-1 a_2	2,650	35,724	16632,952	319,847	241,104	48,982	120,147	144,234	81,462
MWB_BHVO-1 b_1	2,223	33,947	16225,314	314,871	246,622	46,158	124,800	135,307	76,029
MWB_BHVO-1 b_2	2,998	46,177	15419,608	302,853	240,658	44,971	118,285	131,227	75,888

	Rb(85)	Sr(88)	Y(89)	Zr(90)	Nb(93)	Cs(133)	Ba(137)	La(139)	Ce(140)
MWB_G-2 a_1	154,237	211,049	3,968	249,483	13,447	0,654	729,888	39,153	108,980
MWB_G-2 a_2	150,069	202,655	3,723	247,749	13,316	0,635	712,783	38,576	107,312
MWB_G-2 b_1	137,864	181,135	3,317	236,052	12,189	0,600	655,429	34,412	95,705
MWB_G-2 b_2	141,488	194,182	3,589	231,726	11,962	0,636	719,406	35,703	94,546
MWB_AGV-2 a_1	48,377	287,212	8,280	194,038	10,734	0,488	331,652	14,148	37,065
MWB_AGV-2 a_2	60,621	337,650	9,426	254,036	14,212	0,591	392,577	15,623	45,804
MWB_AGV-2 b_1	58,261	322,631	7,508	251,267	13,985	0,594	356,281	13,444	46,312
MWB_AGV-2 b_2	49,105	258,496	5,121	242,339	13,309	0,460	297,475	9,552	41,389
MWB_DTS-2b a_1	0,176	0,325	0,022	0,169	0,026	0,001	4,949	0,010	0,022
MWB_DTS-2b a_2	0,198	0,316	0,019	0,155	0,025	0,001	4,388	0,008	0,019
MWB_DTS-2b b_1	0,144	0,301	0,025	0,539	0,023	0,001	4,757	0,009	0,019
MWB_DTS-2b b_2	0,173	0,309	0,024	0,539	0,025	0,002	4,760	0,008	0,019
MWB_BHVO-1 a_1	7,538	274,597	15,597	173,354	18,687	0,048	120,473	12,701	33,467
MWB_BHVO-1 a_2	6,976	250,331	12,843	171,188	18,980	0,041	123,749	11,691	33,416
MWB_BHVO-1 b_1	6,086	245,464	13,230	167,155	18,808	0,036	115,398	11,984	32,595
MWB_BHVO-1 b_2	7,790	274,889	14,697	160,738	17,748	0,053	116,504	11,431	30,584

**Mikroaaltouunihajotus isoissa astioissa, toistettavuus**

	Pr(141)	Nd(146)	Sm(147)	Eu(153)	Gd(157)	Tb(159)	Dy(163)	Ho(165)	Er(166)
MWB_G-2 a_1	8,253	27,221	3,566	0,761	2,657	0,307	1,078	0,176	0,560
MWB_G-2 a_2	8,000	25,908	3,473	0,715	2,317	0,284	1,010	0,163	0,513
MWB_G-2 b_1	7,327	24,023	3,116	0,641	2,340	0,261	0,887	0,146	0,462
MWB_G-2 b_2	7,615	24,986	3,268	0,689	2,513	0,280	0,929	0,151	0,490
MWB_AGV-2 a_1	3,319	12,675	2,368	0,669	1,516	0,287	1,500	0,287	0,790
MWB_AGV-2 a_2	3,829	15,025	2,801	0,808	1,990	0,353	1,771	0,339	0,960
MWB_AGV-2 b_1	3,082	11,756	2,184	0,634	1,421	0,266	1,419	0,266	0,732
MWB_AGV-2 b_2	2,265	8,911	1,670	0,512	1,199	0,213	1,058	0,206	0,576
MWB_DTS-2b a_1	0,002	0,008	0,002	0,002	0,003	0,000	0,003	0,001	0,002
MWB_DTS-2b a_2	0,002	0,009	0,002	0,001	0,003	0,000	0,002	0,001	0,003
MWB_DTS-2b b_1	0,002	0,008	0,002	0,002	0,004	0,001	0,003	0,001	0,003
MWB_DTS-2b b_2	0,002	0,009	0,002	0,001	0,003	0,000	0,003	0,001	0,004
MWB_BHVO-1 a_1	4,672	21,661	5,338	1,696	2,937	0,752	4,380	0,790	1,955
MWB_BHVO-1 a_2	4,552	21,502	5,320	1,687	3,075	0,749	4,241	0,763	1,897
MWB_BHVO-1 b_1	4,361	20,136	4,838	1,535	2,602	0,671	3,851	0,692	1,704
MWB_BHVO-1 b_2	4,274	20,163	4,931	1,566	2,841	0,692	3,936	0,705	1,778

	Yb(172)	Lu(175)	Hf(178)	Ta(181)	Pb(208)	Th(232)	U(238)
MWB_G-2 a_1	0,343	0,044	5,631	0,935	21,517	11,076	1,287
MWB_G-2 a_2	0,321	0,040	5,459	0,914	20,711	10,753	1,251
MWB_G-2 b_1	0,284	0,036	5,192	0,826	19,228	10,046	1,260
MWB_G-2 b_2	0,299	0,037	5,072	0,800	19,011	10,282	1,239
MWB_AGV-2 a_1	0,700	0,101	3,983	0,655	7,213	2,157	1,204
MWB_AGV-2 a_2	0,843	0,121	5,264	0,870	9,615	2,460	1,594
MWB_AGV-2 b_1	0,657	0,095	5,164	0,850	9,627	2,191	1,670
MWB_AGV-2 b_2	0,499	0,072	5,086	0,832	9,417	1,555	1,597
MWB_DTS-2b a_1	0,004	0,001	0,004	0,023	2,473	0,002	0,002
MWB_DTS-2b a_2	0,004	0,001	0,004	0,021	2,358	0,002	0,002
MWB_DTS-2b b_1	0,006	0,001	0,015	0,016	2,557	0,002	0,003
MWB_DTS-2b b_2	0,006	0,001	0,012	0,016	2,575	0,003	0,002
MWB_BHVO-1 a_1	1,489	0,196	4,536	1,280	1,940	0,655	0,523
MWB_BHVO-1 a_2	1,400	0,182	4,518	1,285	1,996	0,524	0,525
MWB_BHVO-1 b_1	1,224	0,165	4,409	1,242	1,783	0,575	0,505
MWB_BHVO-1 b_2	1,352	0,177	4,227	1,181	1,774	0,621	0,479

**Mikroaaltouunihajotus isoissa astioissa, toistettavuus**

Lasketut toistettavuudet %.

	MWB_G-2	MWB_AGV-2	MWB_DTS-2b	MWB_BHVO-1
Li(7)	1,925	9,923	7,066	10,839
Sc(45)	5,260	13,639	7,092	14,613
Ti(47)	5,482	10,200	4,563	2,746
V(51)	4,111	10,378	3,333	1,988
Cr(52)	3,618	10,918	0,000	2,248
Co(59)	4,545	10,897	3,667	3,119
Ni(60)	3,465	10,589	4,004	2,327
Cu(63)	2,876	10,961	2,731	3,515
Zn(66)	5,688	10,675	5,370	2,889
Rb(85)	5,173	10,021	11,084	9,216
Sr(88)	6,471	10,232	2,777	5,179
Y(89)	7,441	20,797	9,568	7,883
Zr(90)	3,611	10,313	53,835	2,856
Nb(93)	5,982	10,593	4,749	2,574
Cs(133)	3,596	11,306	9,500	14,342
Ba(137)	4,739	10,083	4,314	2,784
La(139)	6,148	17,010	9,695	3,971
Ce(140)	7,441	8,785	7,982	3,591
Pr(141)	5,253	18,067	5,464	3,504
Nd(146)	5,335	18,106	8,102	3,442
Sm(147)	6,039	17,981	8,776	4,396
Eu(153)	7,163	16,078	5,238	4,401
Gd(157)	6,484	18,861	14,358	6,019
Tb(159)	6,663	17,961	16,131	4,943
Dy(163)	8,712	17,740	7,924	5,274
Ho(165)	8,537	17,460	9,859	5,505
Er(166)	8,164	18,002	15,077	5,374
Yb(172)	8,337	18,188	14,612	7,010
Lu(175)	9,466	17,982	7,509	6,254
Hf(178)	4,746	10,637	51,679	2,783
Ta(181)	7,586	10,681	14,530	3,334
Pb(208)	5,969	11,337	3,445	5,186
Th(232)	4,397	15,836	21,051	8,267
U(238)	1,605	12,044	8,866	3,637

**Mikroaaltouunihajotus isoissa astioissa, tarkkuus**

Lasketut saannot.

	MWB_G-2	MWB_AGV-2	MWB_DTS-2b	MWB_BHVO-1
Li(7)	0,85	0,58	0,96	0,61
Sc(45)	1,69	1,31	2,77	1,38
Ti(47)	1,10	0,99	0,87	0,90
V(51)	1,03	0,98	0,89	0,91
Cr(52)	1,08	0,84	0,93	0,86
Co(59)	0,90	1,04	0,90	0,94
Ni(60)	0,82	1,02	0,86	1,01
Cu(63)	0,94	1,00	0,81	0,91
Zn(66)	0,56	0,73	0,69	0,73
Rb(85)	0,86	0,77	1,02	0,98
Sr(88)	0,41	0,66	0,91	0,89
Y(89)	0,38	0,54	0,97	0,92
Zr(90)	0,77	0,97	0,97	0,92
Nb(93)	1,06	1,00	0,88	0,88
Cs(133)	0,47	0,44	0,92	0,32
Ba(137)	0,37	0,89	0,88	0,85
La(139)	0,42	0,77	0,85	0,83
Ce(140)	0,63	0,85	0,87	0,85
Pr(141)	0,47	0,82	0,92	0,89
Nd(146)	0,48	0,84	0,89	0,91
Sm(147)	0,47	0,83	0,91	0,94
Eu(153)	0,50	0,78	0,99	0,89
Gd(157)	0,57	0,45	0,70	0,54
Tb(159)	0,58	0,75	0,96	0,90
Dy(163)	0,43	0,77	0,93	0,95
Ho(165)	0,43	0,75	0,95	0,95
Er(166)	0,55	0,72	0,96	0,94
Yb(172)	0,44	0,68	0,94	0,96
Lu(175)	0,39	0,67	0,91	0,96
Hf(178)	0,70	0,99	0,98	0,92
Ta(181)	1,07	1,03	0,91	0,91
Pb(208)	0,67	0,78	0,90	0,78
Th(232)	0,43	0,48	0,89	0,81
U(238)	0,61	1,24	1,09	1,15

**Standardnäytteiden referenssiarvot [17.]**

Pitoisuudet ppm.

	<b>G-2</b>	<b>AGV-2</b>	<b>DTS-2b</b>	<b>BHVO-1</b>
<b>Li(7)</b>	35,087	11,000	1,910	4,600
<b>Sc(45)</b>	3,748	13,000	3,020	31,000
<b>Ti(47)</b>	2791,800	6293,005	46,700	16300,000
<b>V(51)</b>	35,577	122,000	21,750	318,000
<b>Cr(52)</b>	8,040	16,000	15179,333	287,000
<b>Co(59)</b>	4,514	16,000	125,000	45,000
<b>Ni(60)</b>	3,969	20,000	3510,000	118,000
<b>Cu(63)</b>	10,750	53,000	3,165	137,000
<b>Zn(66)</b>	86,027	86,000	47,600	106,000
<b>Rb(85)</b>	169,279	66,300	1,019	9,190
<b>Sr(88)</b>	478,943	661,000	0,538	396,000
<b>Y(89)</b>	9,668	19,000	0,035	26,000
<b>Zr(90)</b>	315,307	230,000	0,150	174,000
<b>Nb(93)</b>	12,063	14,500	0,019	18,600
<b>Cs(133)</b>	1,354	1,200	0,001	0,101
<b>Ba(137)</b>	1896,626	1130,000	13,600	133,000
<b>La(139)</b>	87,294	37,900	0,011	15,500
<b>Ce(140)</b>	161,468	68,600	0,024	38,100
<b>Pr(141)</b>	16,718	7,840	0,003	5,420
<b>Nd(146)</b>	53,009	30,500	0,014	24,700
<b>Sm(147)</b>	7,112	5,490	0,003	6,120
<b>Eu(153)</b>	1,416	1,530	0,001	2,090
<b>Gd(157)</b>	4,325	4,520	0,005	6,330
<b>Tb(159)</b>	0,490	0,640	0,001	0,960
<b>Dy(163)</b>	2,261	3,470	0,005	5,310
<b>Ho(165)</b>	0,366	0,650	0,001	0,980
<b>Er(166)</b>	0,913	1,810	0,005	2,550
<b>Yb(172)</b>	0,716	1,620	0,009	2,000
<b>Lu(175)</b>	0,100	0,247	0,002	0,270
<b>Hf(178)</b>	7,616	5,000	0,006	4,460
<b>Ta(181)</b>	0,812	0,870	0,001	1,210
<b>Pb(208)</b>	30,009	13,200	4,020	2,400
<b>Th(232)</b>	24,458	6,100	0,003	1,230
<b>U(238)</b>	2,055	1,860	0,002	0,409

**Mikroaaltouunihajotus pienissä astioissa, määrittys- ja toteamisrajat**

Laskennassa käytetyt mittaustulokset.

MWL\_Blank = blanknäyte

1MWL\_BHVO-1 = standardinäyte

	Li(7)	Sc(45)	Ti(47)	V(51)	Cr(52)	Co(59)	Ni(60)	Cu(63)	Zn(66)
cps									
MWL_Blank1	8021	26902	678102	60359	6266875	106170	594217	778743	547095
MWL_Blank2	6561	20706	626911	68053	3719254	98279	512204	684110	663120
MWL_Blank3	14919	33432	654585	60183	3297433	93867	432888	692980	472887
MWL_Blank4	17612	17820	517581	74830	4475042	99948	558511	3072800	662273
MWL_Blank5	9813	15739	471002	51846	3086473	95696	454368	674409	440627
MWL_Blank6	11486	16596	661861	60964	2441981	104709	436151	689236	950819
1MWL_BHVO-1 a_1	49941	269486	111992391	35881514	17636805	5231344	3023199	7689344	1148477
1MWL_BHVO-1 a_2	42516	216141	105170811	29027919	14261109	4164934	2410117	6306228	989536
1MWL_BHVO-1 b_1	40823	237803	127009538	33086955	14267682	4686834	2697664	6961854	1090174
1MWL_BHVO-1 b_2	35862	185598	83692316	26227012	11310780	3799530	2153806	5756978	910636
ppm									
1MWL_BHVO-1 a_1	0,531	6,625	10534,057	240,994	109,915	32,731	94,744	106,828	60,079
1MWL_BHVO-1 a_2	0,544	6,329	11842,930	233,993	106,561	31,327	90,500	105,205	62,005
1MWL_BHVO-1 b_1	0,487	6,449	13326,571	249,244	99,416	32,980	94,302	108,378	63,545
1MWL_BHVO-1 b_2	0,533	6,236	10954,058	247,275	98,308	33,477	93,644	111,753	65,933

	Rb(85)	Sr(88)	Y(89)	Zr(90)	Nb(93)	Cs(133)	Ba(137)	La(139)	Ce(140)
cps									
MWL_Blank1	16820	32607	5220	1273238	33952	284	64085	1992	4596
MWL_Blank2	11970	45809	4216	885475	32795	288	71564	23107	26017
MWL_Blank3	105042	50684	5536	693375	33676	524	70177	1872	9269
MWL_Blank4	13651	57927	5808	1213302	25785	212	71676	3520	7025
MWL_Blank5	7569	49767	4964	646389	25333	228	64186	2548	5396
MWL_Blank6	12318	90763	4300	466580	26206	504	68349	3052	7169
1MWL_BHVO-1 a_1	172709	8743573	18734	9225186	711071	318	860443	44077	1728171
1MWL_BHVO-1 a_2	141833	7285026	15057	7911935	1486221	264	728087	35191	1367477
1MWL_BHVO-1 b_1	146645	7255692	15501	7883544	2154242	294	652713	27194	1251823
1MWL_BHVO-1 b_2	124501	6090504	13258	6239802	529354	238	554657	20900	987975
ppm									
1MWL_BHVO-1 a_1	1,839	53,564	0,121	121,982	4,911	0,002	37,804	0,261	10,293
1MWL_BHVO-1 a_2	1,810	53,410	0,116	125,335	12,311	0,002	38,309	0,251	9,763
1MWL_BHVO-1 b_1	1,743	49,456	0,112	116,543	16,697	0,002	31,990	0,181	8,355
1MWL_BHVO-1 b_2	1,842	51,558	0,120	115,352	5,153	0,002	33,876	0,175	8,272

**Mikroaaltouunihajotus pienissä astioissa, määrittys- ja toteamisrajat**

	Pr(141)	Nd(146)	Sm(147)	Eu(153)	Gd(157)	Tb(159)	Dy(163)	Ho(165)	Er(166)
<b>cps</b>									
MWL_Blank1	640	620	168	212	140	148	236	292	472
MWL_Blank2	592	644	132	180	100	12954	236	188	288
MWL_Blank3	596	684	56	220	116	204	344	308	320
MWL_Blank4	720	524	112	224	156	232	368	372	468
MWL_Blank5	652	580	92	200	220	192	264	268	352
MWL_Blank6	856	748	148	232	164	108	224	212	324
1MWL_BHVO-1 a_1	22881	18449	2966	4332	4954	2392	2540	1560	1538
1MWL_BHVO-1 a_2	18835	15239	2508	3806	4770	2102	2049	1446	1324
1MWL_BHVO-1 b_1	15089	11904	2158	3164	3496	1878	2080	1348	1142
1MWL_BHVO-1 b_2	11990	9964	1846	2958	3452	1616	1822	1168	1106
<b>ppm</b>									
1MWL_BHVO-1 a_1	0,103	0,434	0,080	0,029	0,058	0,009	0,041	0,006	0,018
1MWL_BHVO-1 a_2	0,101	0,429	0,081	0,031	0,066	0,009	0,039	0,007	0,018
1MWL_BHVO-1 b_1	0,076	0,313	0,065	0,024	0,045	0,008	0,037	0,006	0,015
1MWL_BHVO-1 b_2	0,075	0,327	0,069	0,028	0,055	0,008	0,041	0,007	0,018

	Yb(172)	Lu(175)	Hf(178)	Ta(181)	Pb(208)	Th(232)	U(238)
<b>cps</b>							
MWL_Blank1	628	592	27543	3280	93318	1752	2112
MWL_Blank2	432	520	17588	3908	75496	1340	2004
MWL_Blank3	308	332	13779	5765	107650	1332	1480
MWL_Blank4	668	648	26438	3600	109002	1556	1564
MWL_Blank5	368	320	13367	7753	74882	1792	896
MWL_Blank6	396	328	9757	6089	74846	1556	968
1MWL_BHVO-1 a_1	693	422	181916	53819	129318	3322	69396
1MWL_BHVO-1 a_2	640	264	155222	120070	108443	2418	54458
1MWL_BHVO-1 b_1	576	352	163159	167920	122494	1984	65853
1MWL_BHVO-1 b_2	469	278	128102	43179	107916	1518	54003
<b>ppm</b>							
1MWL_BHVO-1 a_1	0,012	0,002	3,320	0,279	1,413	0,022	0,393
1MWL_BHVO-1 a_2	0,013	0,001	3,406	0,748	1,420	0,019	0,369
1MWL_BHVO-1 b_1	0,011	0,002	3,362	0,981	1,494	0,015	0,417
1MWL_BHVO-1 b_2	0,011	0,002	3,331	0,317	1,642	0,014	0,427



**Mikroaaltouunihajotus pienissä astioissa, määrittämis- ja toteamisrajat**

Lasketut määrittämis- ja toteamisrajat ppm.

	LOD	LOQ
Li(7)	0,0000431	0,0001437
Sc(45)	0,0001314	0,0004380
Ti(47)	0,0057094	0,0190315
V(51)	0,0000372	0,0001241
Cr(52)	0,0080669	0,0268897
Co(59)	0,0000220	0,0000734
Ni(60)	0,0018497	0,0061658
Cu(63)	0,0113305	0,0377682
Zn(66)	0,0171255	0,0570849
Rb(85)	0,0003498	0,0011660
Sr(88)	0,0000845	0,0002817
Y(89)	0,0000043	0,0000144
Zr(90)	0,0033761	0,0112537
Nb(93)	0,0000211	0,0000703
Cs(133)	-0,0000027	-0,0000091
Ba(137)	0,0001182	0,0003941
La(139)	0,0000428	0,0001427
Ce(140)	0,0000338	0,0001126
Pr(141)	0,0000003	0,0000011
Nd(146)	0,0000013	0,0000045
Sm(147)	0,0000008	0,0000027
Eu(153)	0,0000001	0,0000003
Gd(157)	0,0000004	0,0000012
Tb(159)	-0,0000875	-0,0002916
Dy(163)	0,0000008	0,0000027
Ho(165)	0,0000002	0,0000008
Er(166)	0,0000009	0,0000030
Yb(172)	0,0000082	0,0000272
Lu(175)	-0,0000011	-0,0000038
Hf(178)	0,0001072	0,0003572
Ta(181)	0,0000068	0,0000226
Pb(208)	0,0005318	0,0017727
Th(232)	0,0000028	0,0000092
U(238)	0,0000021	0,0000069

**Mikroaaltouunihajotus pienissä astioissa, toistettavuus**

Laskennassa käytetyt mittaustulokset ppm.

	Li(7)	Sc(45)	Ti(47)	V(51)	Cr(52)	Co(59)	Ni(60)	Cu(63)	Zn(66)
1MWL_BHVO-1 a_1	0,531	6,625	10534,054	240,994	109,914	32,731	94,744	106,827	60,077
1MWL_BHVO-1 a_2	0,544	6,329	11842,927	233,993	106,560	31,327	90,500	105,205	62,003
1MWL_BHVO-1 b_1	0,487	6,449	13326,568	249,244	99,415	32,980	94,301	108,378	63,543
1MWL_BHVO-1 b_2	0,533	6,236	10954,055	247,275	98,307	33,477	93,644	111,752	65,932
1MWL_G-2 a_1	28,518	4,897	2166,750	33,324	13,461	3,488	5,618	8,300	48,350
1MWL_G-2 a_2	28,778	4,513	2127,870	33,715	13,268	3,453	5,632	8,493	48,930
2MWL_G-2 a_1	37,113	30,405	2845,958	35,344	34,465	5,133	11,430	10,655	77,456
2MWL_G-2 a_2	35,710	32,072	2970,782	36,378	33,891	5,000	11,529	10,419	75,759
2MWL_G-2 b_1	36,370	30,023	3028,000	36,333	155,189	5,286	35,886	10,496	74,448
2MWL_G-2 b_2	35,475	28,069	3085,032	37,231	153,114	5,277	36,005	10,502	74,486
2MWL_G-2 c_1	33,140	27,664	2806,091	32,954	91,978	4,783	21,303	9,182	71,923
2MWL_G-2 c_2	33,105	25,777	2861,484	33,661	93,239	4,863	21,361	9,314	76,600

	Rb(85)	Sr(88)	Y(89)	Zr(90)	Nb(93)	Cs(133)	Ba(137)	La(139)	Ce(140)
1MWL_BHVO-1 a_1	1,839	53,564	0,121	121,981	4,911	0,002	37,804	0,261	10,293
1MWL_BHVO-1 a_2	1,810	53,410	0,116	125,335	12,311	0,002	38,308	0,250	9,763
1MWL_BHVO-1 b_1	1,743	49,456	0,112	116,543	16,697	0,002	31,990	0,181	8,355
1MWL_BHVO-1 b_2	1,842	51,558	0,120	115,351	5,153	0,002	33,876	0,175	8,272
1MWL_G-2 a_1	49,158	263,951	5,861	213,937	8,973	0,985	1471,695	30,911	68,036
1MWL_G-2 a_2	39,433	251,730	5,548	212,409	8,749	0,981	1475,832	25,914	58,954
2MWL_G-2 a_1	186,559	427,653	9,205	271,078	12,322	1,273	1795,243	65,392	126,511
2MWL_G-2 a_2	141,782	362,708	8,394	285,083	12,867	1,203	1676,754	57,222	118,850
2MWL_G-2 b_1	138,954	364,332	8,042	244,335	12,970	1,232	1660,843	58,019	118,540
2MWL_G-2 b_2	120,731	344,486	7,755	246,498	13,160	1,197	1611,549	53,580	114,445
2MWL_G-2 c_1	93,751	342,830	8,621	224,984	12,148	1,045	1695,263	52,840	124,411
2MWL_G-2 c_2	93,600	343,480	8,693	227,869	12,348	1,054	1725,712	53,019	124,607

**Mikroaaltouunihajotus pienissä astioissa, toistettavuus**

	Pr(141)	Nd(146)	Sm(147)	Eu(153)	Gd(157)	Tb(159)	Dy(163)	Ho(165)	Er(166)
1MWL_BHVO-1 a_1	0,103	0,434	0,080	0,029	0,058	0,009	0,041	0,006	0,018
1MWL_BHVO-1 a_2	0,101	0,429	0,081	0,031	0,066	0,009	0,039	0,007	0,018
1MWL_BHVO-1 b_1	0,076	0,313	0,065	0,024	0,045	0,008	0,037	0,006	0,015
1MWL_BHVO-1 b_2	0,075	0,327	0,069	0,028	0,055	0,008	0,041	0,007	0,018
1MWL_G-2 a_1	7,054	23,992	3,734	0,953	2,569	0,344	1,378	0,233	0,711
1MWL_G-2 a_2	6,294	21,859	3,491	0,948	2,607	0,344	1,323	0,225	0,705
2MWL_G-2 a_1	13,807	44,638	6,402	1,483	5,073	0,575	2,036	0,331	1,094
2MWL_G-2 a_2	11,985	39,239	5,442	1,270	3,595	0,473	1,830	0,309	0,932
2MWL_G-2 b_1	12,318	40,067	5,722	1,243	3,808	0,471	1,804	0,300	0,920
2MWL_G-2 b_2	11,467	37,204	5,244	1,151	3,305	0,435	1,717	0,283	0,847
2MWL_G-2 c_1	11,807	39,065	5,633	1,264	3,473	0,470	1,896	0,311	0,901
2MWL_G-2 c_2	12,029	39,369	5,786	1,276	3,601	0,478	1,903	0,318	0,922

	Yb(172)	Lu(175)	Hf(178)	Ta(181)	Pb(208)	Th(232)	U(238)
1MWL_BHVO-1 a_1	0,012	0,002	3,320	0,279	1,413	0,022	0,393
1MWL_BHVO-1 a_2	0,013	0,001	3,406	0,748	1,420	0,019	0,369
1MWL_BHVO-1 b_1	0,011	0,002	3,362	0,981	1,494	0,015	0,417
1MWL_BHVO-1 b_2	0,011	0,002	3,331	0,317	1,642	0,014	0,427
1MWL_G-2 a_1	0,496	0,066	4,940	0,346	23,011	11,376	1,299
1MWL_G-2 a_2	0,492	0,065	4,844	0,251	22,824	9,902	1,209
2MWL_G-2 a_1	0,705	0,089	6,649	0,967	27,619	20,848	2,009
2MWL_G-2 a_2	0,625	0,085	6,921	0,928	25,726	19,008	1,920
2MWL_G-2 b_1	0,606	0,078	5,888	0,887	25,615	18,617	2,224
2MWL_G-2 b_2	0,570	0,075	5,889	0,878	25,056	18,224	2,194
2MWL_G-2 c_1	0,623	0,080	5,519	0,837	23,121	18,737	1,967
2MWL_G-2 c_2	0,607	0,079	5,610	0,840	23,656	18,736	2,002

**Mikroaaltouunihajotus pienissä astioissa, toistettavuus**

Lasketut toistettavuudet %.

	<b>G-2</b>	<b>BHVO-1</b>
<b>Li(7)</b>	4,758	4,769
<b>Sc(45)</b>	7,786	2,622
<b>Ti(47)</b>	3,808	10,589
<b>V(51)</b>	4,763	2,836
<b>Cr(52)</b>	57,307	5,410
<b>Co(59)</b>	4,174	2,824
<b>Ni(60)</b>	48,040	2,057
<b>Cu(63)</b>	6,554	2,585
<b>Zn(66)</b>	2,604	3,936
<b>Rb(85)</b>	27,115	2,540
<b>Sr(88)</b>	8,941	3,699
<b>Y(89)</b>	6,059	3,369
<b>Zr(90)</b>	9,526	3,909
<b>Nb(93)</b>	3,281	58,921
<b>Cs(133)</b>	8,145	3,545
<b>Ba(137)</b>	3,681	8,630
<b>La(139)</b>	8,489	20,738
<b>Ce(140)</b>	3,840	11,054
<b>Pr(141)</b>	6,694	17,278
<b>Nd(146)</b>	6,251	17,213
<b>Sm(147)</b>	6,921	10,753
<b>Eu(153)</b>	8,526	10,563
<b>Gd(157)</b>	16,826	15,580
<b>Tb(159)</b>	9,804	7,797
<b>Dy(163)</b>	5,804	4,165
<b>Ho(165)</b>	5,286	6,077
<b>Er(166)</b>	8,869	9,481
<b>Yb(172)</b>	7,206	7,806
<b>Lu(175)</b>	6,344	11,738
<b>Hf(178)</b>	9,420	1,154
<b>Ta(181)</b>	5,687	58,623
<b>Pb(208)</b>	6,416	7,129
<b>Th(232)</b>	4,873	21,821
<b>U(238)</b>	6,112	6,464

**Mikroaaltouunihajotus pienissä astioissa, tarkkuus**

Lasketut saannot.

	1MWL_BHVO-1	1MWL_G-2	2MWL_G-2
Li(7)	0,11	0,31	1,00
Sc(45)	0,21	2,14	7,74
Ti(47)	0,72	0,93	1,05
V(51)	0,76	0,92	0,99
Cr(52)	0,36	0,00	11,65
Co(59)	0,73	0,77	1,12
Ni(60)	0,79	0,86	5,78
Cu(63)	0,79	0,70	0,94
Zn(66)	0,59	0,56	0,87
Rb(85)	0,20	0,17	0,76
Sr(88)	0,13	0,58	0,76
Y(89)	0,00	0,64	0,87
Zr(90)	0,69	2,34	0,79
Nb(93)	0,53	1,29	1,05
Cs(133)	0,02	1,54	0,86
Ba(137)	0,27	0,35	0,89
La(139)	0,01	0,80	0,65
Ce(140)	0,24	0,83	0,75
Pr(141)	0,02	0,64	0,73
Nd(146)	0,02	0,61	0,75
Sm(147)	0,01	0,71	0,80
Eu(153)	0,01	1,34	0,91
Gd(157)	0,01	0,65	0,88
Tb(159)	0,01	0,38	0,99
Dy(163)	0,01	0,50	0,82
Ho(165)	0,01	0,68	0,84
Er(166)	0,01	0,65	1,03
Yb(172)	0,01	0,59	0,87
Lu(175)	0,01	0,58	0,81
Hf(178)	0,75	1,61	0,80
Ta(181)	0,48	17,80	1,10
Pb(208)	0,62	0,62	0,84
Th(232)	0,01	0,78	0,78
U(238)	0,98	1,35	1,00

**Vertailumenetelmä, määrittys- ja toteamisrajat**

Laskennassa käytetyt mittaustulokset.

MWL\_Blank = blanknäyte

Savillex\_BHVO-1 = standardinäyte

	Li(7)	Sc(45)	Ti(47)	V(51)	Cr(52)	Co(59)	Ni(60)	Cu(63)	Zn(66)
<b>cps</b>									
MWL_Blank1	8021	26902	678102	60359	6266875	106170	594217	778743	547095
MWL_Blank2	6561	20706	626911	68053	3719254	98279	512204	684110	663120
MWL_Blank3	14919	33432	654585	60183	3297433	93867	432888	692980	472887
MWL_Blank4	17612	17820	517581	74830	4475042	99948	558511	3072800	662273
MWL_Blank5	9813	15739	471002	51846	3086473	95696	454368	674409	440627
MWL_Blank6	11486	16596	661861	60964	2441981	104709	436151	689236	950819
Savillex_BHVO-1 a_1	166098	1503492	163955146	45213713	44584170	7260821	4265310	9676645	1590318
Savillex_BHVO-1 a_2	185416	1444442	136708639	38451400	38368624	6342086	3729117	8494148	1392241
Savillex_BHVO-1 b_1	334173	1577034	134816444	38277023	32957489	5926051	3169854	7981534	1321657
Savillex_BHVO-1 b_2	343268	1900975	145796083	40252099	35082393	6378715	3408489	8509246	1381874
<b>ppm</b>									
Savillex_BHVO-1 a_1	1,646	37,922	15510,704	302,168	273,196	44,334	129,540	129,073	80,420
Savillex_BHVO-1 a_2	2,127	41,573	14779,655	293,987	269,747	44,437	130,369	130,512	81,063
Savillex_BHVO-1 b_1	3,768	43,324	13968,254	281,161	223,731	40,135	107,625	119,343	74,804
Savillex_BHVO-1 b_2	3,674	48,867	14173,571	277,823	224,218	40,712	109,204	120,222	73,842

	Rb(85)	Sr(88)	Y(89)	Zr(90)	Nb(93)	Cs(133)	Ba(137)	La(139)	Ce(140)
<b>cps</b>									
MWL_Blank1	16820	32607	5220	1273238	33952	284	64085	1992	4596
MWL_Blank2	11970	45809	4216	885475	32795	288	71564	23107	26017
MWL_Blank3	105042	50684	5536	693375	33676	524	70177	1872	9269
MWL_Blank4	13651	57927	5808	1213302	25785	212	71676	3520	7025
MWL_Blank5	7569	49767	4964	646389	25333	228	64186	2548	5396
MWL_Blank6	12318	90763	4300	466580	26206	504	68349	3052	7169
Savillex_BHVO-1 a_1	868322	59091452	3851760	12618043	2480984	4198	2561337	2278488	5642009
Savillex_BHVO-1 a_2	811858	53190488	3264151	10625930	2082108	4900	2361193	1910140	4866762
Savillex_BHVO-1 b_1	746075	52752494	3359108	10639526	2021868	5008	2351257	1852847	4560905
Savillex_BHVO-1 b_2	812728	54458480	3537387	11050153	2181002	6073	2433549	1946079	4918563
<b>ppm</b>									
Savillex_BHVO-1 a_1	9,002	353,243	24,571	168,616	17,638	0,025	111,643	13,907	34,500
Savillex_BHVO-1 a_2	9,675	365,634	23,845	162,131	16,825	0,034	117,933	13,250	33,868
Savillex_BHVO-1 b_1	8,617	351,498	23,617	155,269	15,508	0,033	113,102	12,194	30,173
Savillex_BHVO-1 b_2	8,851	342,095	23,387	151,169	15,636	0,038	110,065	11,970	30,425

**Vertailumenetelmä, määrittys- ja toteamisrajat**

	Pr(141)	Nd(146)	Sm(147)	Eu(153)	Gd(157)	Tb(159)	Dy(163)	Ho(165)	Er(166)
<b>cps</b>									
MWL_Blank1	640	620	168	212	140	148	236	292	472
MWL_Blank2	592	644	132	180	100	12954	236	188	288
MWL_Blank3	596	684	56	220	116	204	344	308	320
MWL_Blank4	720	524	112	224	156	232	368	372	468
MWL_Blank5	652	580	92	200	220	192	264	268	352
MWL_Blank6	856	748	148	232	164	108	224	212	324
Savillex_BHVO-1 a_1	1118770	988146	219468	287337	293025	238749	323533	235948	212305
Savillex_BHVO-1 a_2	985827	879422	199144	261737	286196	220409	289737	211884	194268
Savillex_BHVO-1 b_1	922669	834187	190112	246724	274010	211787	281825	205766	189184
Savillex_BHVO-1 b_2	974478	872747	196040	254274	275180	219848	290240	212857	194614
<b>ppm</b>									
Savillex_BHVO-1 a_1	5,048	23,248	5,848	1,899	3,251	0,867	5,146	0,950	2,404
Savillex_BHVO-1 a_2	5,082	23,666	6,082	1,984	3,666	0,918	5,269	0,975	2,519
Savillex_BHVO-1 b_1	4,555	21,547	5,593	1,804	3,428	0,852	4,920	0,908	2,362
Savillex_BHVO-1 b_2	4,512	21,166	5,424	1,749	3,257	0,833	4,760	0,882	2,285

	Yb(172)	Lu(175)	Hf(178)	Ta(181)	Pb(208)	Th(232)	U(238)
<b>cps</b>							
MWL_Blank1	628	592	27543	3280	93318	1752	2112
MWL_Blank2	432	520	17588	3908	75496	1340	2004
MWL_Blank3	308	332	13779	5765	107650	1332	1480
MWL_Blank4	668	648	26438	3600	109002	1556	1564
MWL_Blank5	368	320	13367	7753	74882	1792	896
MWL_Blank6	396	328	9757	6089	74846	1556	968
Savillex_BHVO-1 a_1	116229	63040	231839	221662	177554	150183	86848
Savillex_BHVO-1 a_2	106461	56615	201291	191821	159594	129873	76039
Savillex_BHVO-1 b_1	103672	55034	196358	183347	153202	127183	70586
Savillex_BHVO-1 b_2	105670	56867	202959	191076	154830	136169	73215
<b>ppm</b>							
Savillex_BHVO-1 a_1	1,940	0,266	4,337	1,169	1,929	1,045	0,501
Savillex_BHVO-1 a_2	2,036	0,273	4,281	1,152	1,987	1,027	0,500
Savillex_BHVO-1 b_1	1,911	0,255	3,964	1,049	1,836	0,954	0,443
Savillex_BHVO-1 b_2	1,833	0,247	3,831	1,024	1,744	0,954	0,430

**Vetailumenetelmä, määrittys- ja toteamisrajat**

Lasketut määrittys- ja toteamisrajat ppm.

	LOD	LOQ
<b>Li(7)</b>	0,0000300	0,0000999
<b>Sc(45)</b>	0,0001178	0,0003926
<b>Ti(47)</b>	0,0054276	0,0180921
<b>V(51)</b>	0,0000350	0,0001167
<b>Cr(52)</b>	0,0061685	0,0205615
<b>Co(59)</b>	0,0000203	0,0000676
<b>Ni(60)</b>	0,0016085	0,0053617
<b>Cu(63)</b>	0,0099705	0,0332350
<b>Zn(66)</b>	0,0112520	0,0375065
<b>Rb(85)</b>	0,0002737	0,0009124
<b>Sr(88)</b>	0,0000788	0,0002627
<b>Y(89)</b>	0,0000028	0,0000092
<b>Zr(90)</b>	0,0031073	0,0103575
<b>Nb(93)</b>	0,0000201	0,0000670
<b>Cs(133)</b>	0,0000006	0,0000020
<b>Ba(137)</b>	0,0001041	0,0003469
<b>La(139)</b>	0,0000338	0,0001127
<b>Ce(140)</b>	0,0000325	0,0001084
<b>Pr(141)</b>	0,0000003	0,0000010
<b>Nd(146)</b>	0,0000012	0,0000041
<b>Sm(147)</b>	0,0000007	0,0000024
<b>Eu(153)</b>	0,0000001	0,0000003
<b>Gd(157)</b>	0,0000003	0,0000011
<b>Tb(159)</b>	0,0000128	0,0000428
<b>Dy(163)</b>	0,0000007	0,0000022
<b>Ho(165)</b>	0,0000002	0,0000006
<b>Er(166)</b>	0,0000006	0,0000020
<b>Yb(172)</b>	0,0000016	0,0000055
<b>Lu(175)</b>	0,0000004	0,0000014
<b>Hf(178)</b>	0,0000990	0,0003301
<b>Ta(181)</b>	0,0000063	0,0000209
<b>Pb(208)</b>	0,0002666	0,0008886
<b>Th(232)</b>	0,0000009	0,0000030
<b>U(238)</b>	0,0000020	0,0000066



**Vertailumenetelmä, toistettavuus**

Laskennassa käytetyt mittaustulokset ppm.

	Li(7)	Sc(45)	Ti(47)	V(51)	Cr(52)	Co(59)	Ni(60)	Cu(63)	Zn(66)
Savillex_G-2 a_1	33,992	11,323	2816,409	36,114	8,609	4,236	3,088	8,952	59,865
Savillex_G-2 a_2	33,286	10,251	2636,483	34,002	8,269	4,054	3,116	8,937	56,873
Savillex_G-2 b_1	35,943	12,082	2977,866	38,139	8,625	4,406	3,138	10,106	62,814
Savillex_G-2 b_2	36,214	10,280	3010,160	37,843	8,778	4,551	3,211	10,435	63,587
Savillex_AGV-2 a_1	10,771	38,172	5718,178	113,167	15,368	15,058	17,713	42,840	61,062
Savillex_AGV-2 a_2	10,974	36,676	5573,466	111,265	15,341	14,936	17,597	44,499	60,735
Savillex_AGV-2 b_1	10,146	36,083	5430,729	107,684	14,529	14,069	16,862	41,202	57,290
Savillex_AGV-2 b_2	10,283	33,348	5198,615	102,870	14,204	13,845	16,634	42,332	56,663
Savillex_DTS-2b a_1	1,591	8,978	9,868	6,206	648,668	97,717	2929,505	2,107	15,150
Savillex_DTS-2b a_2	1,738	8,624	10,303	6,822	745,575	102,480	3067,447	2,230	16,202
Savillex_DTS-2b b_1	2,020	9,612	11,064	7,021	962,241	95,214	2854,984	2,142	15,555
Savillex_DTS-2b b_2	2,168	9,137	10,786	7,731	769,382	95,835	2899,936	2,232	16,063
Savillex_BHVO-1 a_1	1,646	37,922	15510,701	302,168	273,195	44,334	129,540	129,072	80,419
Savillex_BHVO-1 a_2	2,127	41,573	14779,652	293,987	269,747	44,437	130,369	130,512	81,062
Savillex_BHVO-1 b_1	3,768	43,324	13968,251	281,161	223,730	40,135	107,624	119,342	74,803
Savillex_BHVO-1 b_2	3,674	48,867	14173,569	277,823	224,217	40,712	109,204	120,221	73,841

	Rb(85)	Sr(88)	Y(89)	Zr(90)	Nb(93)	Cs(133)	Ba(137)	La(139)	Ce(140)
Savillex_G-2 a_1	163,057	482,133	9,941	81,924	12,718	1,417	1849,471	87,069	163,258
Savillex_G-2 a_2	155,068	471,239	9,412	76,360	12,027	1,368	1790,741	80,546	150,877
Savillex_G-2 b_1	224,062	492,977	10,046	82,630	13,476	1,679	1880,626	90,121	166,537
Savillex_G-2 b_2	181,992	503,451	10,193	83,012	13,621	0,973	1930,372	90,268	169,460
Savillex_AGV-2 a_1	59,116	617,304	19,394	233,343	13,328	1,126	1017,025	34,099	62,673
Savillex_AGV-2 a_2	64,506	615,307	18,469	224,468	12,896	1,144	1028,339	33,182	60,503
Savillex_AGV-2 b_1	77,804	585,992	18,606	221,341	12,702	1,071	971,717	32,975	60,489
Savillex_AGV-2 b_2	69,301	581,472	17,625	210,093	12,015	1,068	976,966	29,328	55,163
Savillex_DTS-2b a_1	0,036	0,488	0,037	0,145	0,012	0,001	9,219	0,013	0,025
Savillex_DTS-2b a_2	0,034	0,517	0,037	0,134	0,010	0,001	9,990	0,011	0,024
Savillex_DTS-2b b_1	0,038	0,472	0,040	0,447	0,014	0,001	9,964	0,022	0,042
Savillex_DTS-2b b_2	0,037	0,504	0,037	0,450	0,012	0,001	10,583	0,020	0,042
Savillex_BHVO-1 a_1	9,002	353,243	24,571	168,615	17,638	0,025	111,642	13,907	34,500
Savillex_BHVO-1 a_2	9,675	365,634	23,845	162,130	16,825	0,034	117,932	13,250	33,868
Savillex_BHVO-1 b_1	8,617	351,498	23,617	155,269	15,508	0,033	113,102	12,194	30,173
Savillex_BHVO-1 b_2	8,851	342,095	23,387	151,168	15,636	0,038	110,065	11,970	30,425

## Vertailumenetelmä, toistettavuus

	Pr(141)	Nd(146)	Sm(147)	Eu(153)	Gd(157)	Tb(159)	Dy(163)	Ho(165)	Er(166)
Savillex_G-2 a_1	16,573	53,828	7,184	1,586	4,471	0,577	2,157	0,352	1,042
Savillex_G-2 a_2	15,629	51,819	6,986	1,601	5,160	0,614	2,093	0,338	1,105
Savillex_G-2 b_1	17,121	54,518	7,385	1,627	4,675	0,598	2,190	0,355	1,071
Savillex_G-2 b_2	17,300	55,997	7,586	1,696	4,863	0,621	2,246	0,366	1,112
Savillex_AGV-2 a_1	7,519	28,254	5,148	1,517	3,018	0,615	3,321	0,635	1,745
Savillex_AGV-2 a_2	7,372	28,025	5,175	1,569	3,377	0,640	3,345	0,643	1,811
Savillex_AGV-2 b_1	7,151	26,868	4,898	1,458	2,900	0,588	3,179	0,601	1,683
Savillex_AGV-2 b_2	6,808	25,888	4,814	1,499	3,443	0,615	3,111	0,599	1,717
Savillex_DTS-2b a_1	0,003	0,014	0,002	0,003	0,002	0,001	0,004	0,001	0,004
Savillex_DTS-2b a_2	0,003	0,012	0,003	0,003	0,002	0,001	0,004	0,001	0,004
Savillex_DTS-2b b_1	0,006	0,020	0,004	0,003	0,003	0,001	0,005	0,001	0,005
Savillex_DTS-2b b_2	0,006	0,020	0,003	0,004	0,003	0,001	0,005	0,001	0,005
Savillex_BHVO-1 a_1	5,048	23,248	5,848	1,899	3,251	0,867	5,146	0,950	2,404
Savillex_BHVO-1 a_2	5,082	23,666	6,082	1,984	3,666	0,918	5,269	0,975	2,519
Savillex_BHVO-1 b_1	4,555	21,547	5,593	1,804	3,428	0,852	4,920	0,908	2,362
Savillex_BHVO-1 b_2	4,512	21,166	5,424	1,749	3,257	0,833	4,760	0,882	2,285

	Yb(172)	Lu(175)	Hf(178)	Ta(181)	Pb(208)	Th(232)	U(238)
Savillex_G-2 a_1	0,632	0,083	1,879	0,857	30,902	24,489	2,096
Savillex_G-2 a_2	0,647	0,081	1,818	0,808	29,629	22,589	1,949
Savillex_G-2 b_1	0,656	0,082	1,885	0,873	30,171	24,417	2,458
Savillex_G-2 b_2	0,672	0,082	1,949	0,891	31,625	25,176	2,521
Savillex_AGV-2 a_1	1,544	0,231	5,136	0,827	11,735	5,775	2,101
Savillex_AGV-2 a_2	1,587	0,233	4,997	0,803	11,923	5,510	2,069
Savillex_AGV-2 b_1	1,465	0,219	4,876	0,776	11,875	5,426	1,996
Savillex_AGV-2 b_2	1,484	0,220	4,650	0,751	11,971	4,993	1,928
Savillex_DTS-2b a_1	0,009	0,002	0,004	0,002	3,318	0,003	0,002
Savillex_DTS-2b a_2	0,010	0,002	0,005	0,002	3,571	0,003	0,002
Savillex_DTS-2b b_1	0,010	0,002	0,011	0,002	3,656	0,004	0,002
Savillex_DTS-2b b_2	0,010	0,002	0,011	0,002	3,931	0,003	0,002
Savillex_BHVO-1 a_1	1,940	0,266	4,337	1,169	1,929	1,045	0,501
Savillex_BHVO-1 a_2	2,036	0,273	4,281	1,152	1,986	1,027	0,500
Savillex_BHVO-1 b_1	1,911	0,255	3,964	1,049	1,836	0,954	0,443
Savillex_BHVO-1 b_2	1,833	0,247	3,831	1,024	1,743	0,954	0,430

**Vertailumenetelmä, toistettavuus**

Lasketut toistettavuudet %.

	<b>S-G2</b>	<b>S-AGV-2</b>	<b>S-DTS-2b</b>	<b>S-BHVO-1</b>
<b>Li(7)</b>	4,136	3,728	13,957	38,437
<b>Sc(45)</b>	8,066	5,589	4,511	10,619
<b>Ti(47)</b>	5,998	4,040	5,030	4,747
<b>V(51)</b>	5,212	4,165	9,051	3,920
<b>Cr(52)</b>	2,505	3,942	16,807	11,085
<b>Co(59)</b>	4,981	4,208	3,363	5,423
<b>Ni(60)</b>	1,680	3,104	3,118	10,452
<b>Cu(63)</b>	8,091	3,209	2,909	4,664
<b>Zn(66)</b>	5,037	3,873	3,070	4,818
<b>Rb(85)</b>	17,024	11,713	4,896	5,028
<b>Sr(88)</b>	2,847	3,152	4,010	2,740
<b>Y(89)</b>	3,435	3,911	3,846	2,149
<b>Zr(90)</b>	3,845	4,319	60,549	4,824
<b>Nb(93)</b>	5,692	4,295	10,967	6,190
<b>Cs(133)</b>	21,437	3,498	15,407	15,944
<b>Ba(137)</b>	3,138	2,841	5,619	3,003
<b>La(139)</b>	5,228	6,490	31,116	7,087
<b>Ce(140)</b>	5,029	5,357	30,635	7,011
<b>Pr(141)</b>	4,510	4,288	37,463	6,407
<b>Nd(146)</b>	3,212	4,024	27,318	5,510
<b>Sm(147)</b>	3,547	3,592	24,432	5,032
<b>Eu(153)</b>	2,977	3,023	16,337	5,580
<b>Gd(157)</b>	6,108	8,366	21,865	5,732
<b>Tb(159)</b>	3,219	3,425	12,641	4,180
<b>Dy(163)</b>	2,940	3,482	6,132	4,531
<b>Ho(165)</b>	3,189	3,660	13,293	4,480
<b>Er(166)</b>	2,971	3,123	8,244	4,095
<b>Yb(172)</b>	2,568	3,687	4,474	4,330
<b>Lu(175)</b>	0,711	3,319	5,887	4,463
<b>Hf(178)</b>	2,843	4,193	50,589	5,954
<b>Ta(181)</b>	4,188	4,165	16,782	6,618
<b>Pb(208)</b>	2,843	0,858	6,984	5,694
<b>Th(232)</b>	4,579	5,983	9,431	4,821
<b>U(238)</b>	12,300	3,822	10,555	8,017

**Vertailumenetelmä, tarkkuus**

Lasketut saannot.

	Savillex_G-2	Savillex_AGV-2	Savillex_DTS-2b	Savillex_BHVO-1
Li(7)	0,754	0,994	0,984	0,816
Sc(45)	1,204	2,931	3,009	1,255
Ti(47)	0,949	1,025	0,225	0,769
V(51)	0,941	1,027	0,319	0,942
Cr(52)	0,919	1,066	0,051	1,662
Co(59)	0,921	0,955	0,782	0,769
Ni(60)	0,911	0,791	0,837	1,417
Cu(63)	0,902	0,894	0,688	0,781
Zn(66)	0,639	0,707	0,331	0,565
Rb(85)	0,816	1,070	0,036	0,262
Sr(88)	0,456	1,018	0,921	0,538
Y(89)	0,399	1,024	1,073	0,590
Zr(90)	1,024	0,257	1,960	0,676
Nb(93)	0,901	1,074	0,645	0,735
Cs(133)	0,444	1,004	1,298	0,726
Ba(137)	0,305	0,982	0,731	0,777
La(139)	0,348	0,997	1,456	0,325
Ce(140)	0,622	1,007	1,400	0,393
Pr(141)	0,398	0,996	1,381	0,399
Nd(146)	0,396	1,019	1,160	0,432
Sm(147)	0,411	1,024	1,130	0,508
Eu(153)	0,429	1,150	2,753	0,672
Gd(157)	0,339	1,108	0,586	0,598
Tb(159)	0,437	1,229	0,549	0,701
Dy(163)	0,414	0,960	0,868	0,597
Ho(165)	0,422	0,963	1,069	0,625
Er(166)	0,422	1,186	1,022	0,776
Yb(172)	0,416	0,910	1,131	0,690
Lu(175)	0,395	0,816	1,041	0,652
Hf(178)	0,975	0,247	1,416	0,642
Ta(181)	0,922	1,056	1,928	0,368
Pb(208)	0,679	1,019	0,900	0,764
Th(232)	0,343	0,988	1,119	0,435
U(238)	0,815	1,098	1,312	0,610

## Laimennoskertoimet

Näytetunnus	Näytepun. (m2), g	7 N HNO3 (m1), g	Näytteen liuospaino (m4), g	2 % HNO3 (m3), g	Laimennoskerroin
MWB_G-2 a	0,0981	1,224			
MWB_G-2 a_1			0,2507	98,5295	4904
MWB_G-2 a_2			0,2533	99,6998	4911
MWB_G-2 b	0,1052	1,2557			
MWB_G-2 b_1			0,2478	98,7446	4756
MWB_G-2 b_2			0,2505	98,2857	4683
MWB_AGV-2 a	0,10105	1,2593			
MWB_AGV-2 a_1			0,3446	97,5589	3528
MWB_AGV-2 a_2			0,2561	99,7042	4852
MWB_AGV-2 b	0,09955	1,2595			
MWB_AGV-2 b_1			0,2503	97,9804	4953
MWB_AGV-2 b_2			0,2514	99,4583	5005
MWB_DTS-2b a	0,0963	1,2575			
MWB_DTS-2b a_1			0,2545	99,041	5082
MWB_DTS-2b a_2			0,255	93,0999	4768
MWB_DTS-2b b	0,1045	1,2594			
MWB_DTS-2b b_1			0,2633	99,4941	4554
MWB_DTS-2b b_2			0,2543	101,0125	4787
MWB_BHVO-1 a	0,0989	1,2559			
MWB_BHVO-1 a_1			0,2531	99,24	4979
MWB_BHVO-1 a_2			0,2431	100,6385	5257
MWB_BHVO-1 b	0,1009	1,2556			
MWB_BHVO-1 b_1			0,2444	98,1819	4999
MWB_BHVO-1 b_2			0,252	100,5314	4964
Savillex_G-2 a	0,0994	1,1957			
Savillex_G-2 a_1			0,2545	98,6857	4664
Savillex_G-2 a_2			0,2593	102,653	4762
Savillex_G-2 b	0,1005	1,1952			
Savillex_G-2 b_1			0,2608	99,2778	4527
Savillex_G-2 b_2			0,2539	99,8384	4676
Savillex_AGV-2 a	0,1013	1,1949			
Savillex_AGV-2 a_1			0,2557	101,2204	4669

## Laimennoskertoimet

Näytetunnus	Näytepun. (m2), g	7 N HNO3 (m1), g	Näytteen liuospaino (m4), g	2 % HNO3 (m3), g	Laimennoskerroin
Savillex_AGV-2 a_2			0,2563	100,9295	4645
Savillex_AGV-2 b	0,0942	1,194			
Savillex_AGV-2 b_1			0,2582	100,3568	4927
Savillex_AGV-2 b_2			0,2599	98,3857	4798
Savillex_DTS-2b a	0,106	1,1886			
Savillex_DTS-2b a_1			0,2736	102,634	4206
Savillex_DTS-2b a_2			0,2605	98,4088	4236
Savillex_DTS-2b b	0,0936	1,1946			
Savillex_DTS-2b b_1			0,2518	98,6931	5002
Savillex_DTS-2b b_2			0,2589	103,1023	5083
Savillex_BHVO-1 a	0,0997	1,1917			
Savillex_BHVO-1 a_1			0,2528	101,7117	4809
Savillex_BHVO-1 a_2			0,2543	102,2676	4807
Savillex_BHVO-1 b	0,0975	1,1979			
Savillex_BHVO-1 b_1			0,2584	101,1173	4808
Savillex_BHVO-1 b_2			0,2588	100,8092	4786
1MWL_G-2	0,0994	1,1809			
1MWL_G-2_1			0,2496	100,9644	4806
1MWL_G-2_2			0,2471	103,2743	4965
1MWL_BHVO-1 a	0,1016	1,1866			
1MWL_BHVO-1 a_1			0,2395	99,4244	4848
1MWL_BHVO-1 a_2			0,2408	102,4443	4969
1MWL_BHVO-1 b	0,1018	1,1894			
1MWL_BHVO-1 b_1			0,242	102,1095	4930
1MWL_BHVO-1 b_2			0,2344	102,3457	5101
2MWL_G-2 a	0,0489	1,0842			
2MWL_G-2 a_1			0,2281	50,2	4880
2MWL_G-2 a_2			0,2279	51,1763	4979
2MWL_G-2 b	0,054	1,0968			
2MWL_G-2 b_1			0,2273	49,3742	4412
2MWL_G-2 b_2			0,2272	50,0352	4473
2MWL_G-2 c	0,0482	1,0526			
2MWL_G-2 c_1			0,234	49,3077	4602
2MWL_G-2 c_2			0,2271	49,1996	4731